

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. ABBAS MOTAMÉDI

1^{re} THÈSE. — Introduction à la chimie du diphénylènesélénium.

2^e THÈSE. — La détonation des substances explosives.

Soutenues le 19 février 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. BOURION.

Examineurs { MM. COURTOT.
LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(Mention Sciences)

PAR

M. ABBAS MOTAMÉDI

1^{re} THÈSE. — Introduction à la chimie du diphénylènesélénium.

2^e THÈSE. — La détonation des substances explosives.

Soutenues le 19 février 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. BOURION.

Examineurs { MM. COURTOT.
 L'AFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & Cie
51-57, RUE SAINT-GEORGES

—
1936

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN.

Doyen honoraire : M. LEAU.

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE,
GUYOT, DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON.

Maitres de Conférences honoraires : MM. FÉRÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

Professeurs :

MM.

CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT.....	Electrotechnique.
GAIN.....	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
N.....	Chimie.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie organique.
LONGCHAMBON.....	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ.....	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
LAFFITTE.....	Chimie minérale.
CHEVALLIER.....	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.

Maitres de Conférences :

MM. RAYBAUD.....	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques appliquées.
POIROT.....	Physique.
LAPORTE.....	Physique.

Chargé de Cours :

M DUBREIL... Analyse supérieure.

Secrétaire : M. BERTRAND.



A MA FAMILLE

Témoignage d'affection.

A MON MAITRE

MONSIEUR CH. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Berzélius qui, en 1818, découvrit le sélénium, avait déjà remarqué les analogies de ce métalloïde avec le soufre.

Depuis, les recherches effectuées sur les différentes combinaisons de ces deux métalloïdes ont mieux démontré cette analogie.

Dans le domaine de la chimie minérale, les composés du sélénium et le parallélisme de leurs propriétés avec les composés correspondants du soufre sont largement étudiés.

Le nombre des mémoires publiés sur les composés organiques du sélénium est assez considérable, sans toutefois pouvoir atteindre ou même se rapprocher du nombre des mémoires publiés sur les composés organiques du soufre.

Pour avoir une idée plus exacte des travaux effectués jusqu'aujourd'hui, sur les composés organo-séléniés, nous allons exposer très brièvement les principales familles de ces corps et comparer rapidement leurs différentes propriétés à celles des composés correspondants du soufre.

Naturellement, chaque corps gardera ses particularités, dont la longue exposition ne peut être contenue dans ces quelques pages.

Nous avons ainsi :

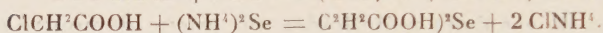
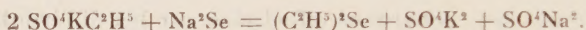
I. — Les séléniures $R - Se - R'$.

R et R' peuvent être des radicaux aryliques ou aliphatiques contenant même différents groupements : acide, alcool, amine, etc.

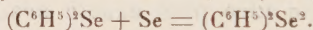
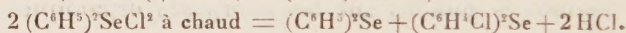
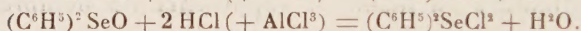
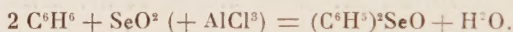
Les sélénures sont les composés organiques du sélénium les plus connus et les mieux étudiés. Ils servent généralement comme produits de départ pour la préparation des composés plus compliqués.

Leurs modes de formation sont nombreux; les plus importants sont :

1° Action des sélénures alcalins sur les sulfates doubles, alcalin et alcoolique (1-3), ou bien sur les halogénures aliphatiques :



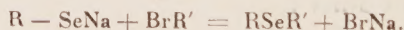
2° En traitant les carbures aromatiques par l'oxychlorure de sélénium (6-8), le tétrachlorure de sélénium (9-12), l'anhydride sélénieux (13) ou le dibromure de sélénium (14) en présence ou en l'absence du chlorure d'aluminium, on obtient généralement, à côté du sélénure organique, le disélénure et le dichlorure de sélénure du carbure employé.



3° Par chauffage d'un dérivé mercuré avec le sélénium, on déplace le mercure et on obtient le sélénure correspondant (15-17) :



4° L'action du dérivé halogéné d'un carbure sur les sels alcalins de sélénomercaptan ou de sélénophénol peut engendrer un sélénure contenant deux radicaux différents (18-20).

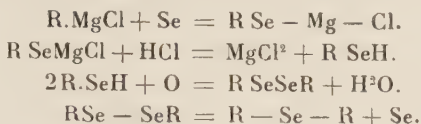


5° L'action de certains éthers oxydes sur le sélénure d'aluminium donne naissance aux sélénures (21-22) :



Le cas est analogue à celui du sulfure d'aluminium.

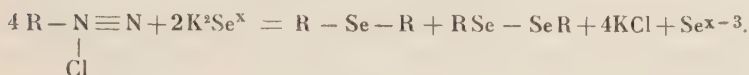
6° Par action des organomagnésiens sur le sélénium ou les dérivés dérivés halogénés du sélénium, on obtient comme principaux produits du sélénophénol, du diséléniure, à côté du séléniure (23-25) :



7° Par chauffage des sulfones avec le sélénium, on déplace le groupe SO^2 et on obtient le séléniure correspondant (26-29) :



8° L'action des diazoïques sur le polyséléniure de potassium fournit du séléniure et du diséléniure (30-32) :



Les séléniures ont les mêmes propriétés que les sulfures, leurs points de fusion et d'ébullition sont *généralement* plus élevés que ceux des sulfures correspondants.

Les séléniures se différencient des sulfures par la tendance plus grande du sélénium à devenir tétravalent. En effet, les séléniures fixent très facilement deux atomes de brome ou de chlore et donnent naissance aux dihalogénures, corps très stables à la température ordinaire.

II. — Les dihalogénures des Séléniures $\text{R} - \text{SeX}^2 - \text{R}'$. (X = Cl, Br, I).

Les dérivés iodés sont rares et difficiles à obtenir (33-34), tandis que les dérivés chlorés et bromés sont plus facilement accessibles. On les obtient à partir des séléniures, soit :

1° Par action directe du chlore ou du brome sur une solution étherée, chloroformique, alcoolique ou benzénique du séléniure (35-37) :



2° En traitant un sélénure par de l'acide nitrique $d = 1,4$, il se dissout en s'oxydant, et lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, le dérivé dihalogéné précipite (37-40).

3° En traitant certains carbures éthyléniques par le monochlorure de sélénium on obtient du disélénure halogéné à côté du dichlorure de sélénure (41-43) :



Les dihalogénures sont des corps solides. Les dichlorures sont de couleur blanche et leurs points de fusion sont généralement plus élevés que ceux des dibromures, qui ont une teinte jaune orangé ou rouge orangé.

Les dihalogénures sont des corps stables vis-à-vis de la chaleur. En fondant, ils se décomposent avec dégagement d'hydracide et très souvent il se produit l'halogénéation du radical arylique R.

Les dihalogénures peuvent être considérés comme les sels d'un acide fort et d'une base faible. En les traitant par de la soude ou de la potasse, on régénère la base (séléninone).

III. — Les séléninones $\text{R} - \text{SeO} - \text{R}'$.

Ces composés se préparent par l'action d'une solution de soude ou de potasse sur les dihalogénures (44-48).

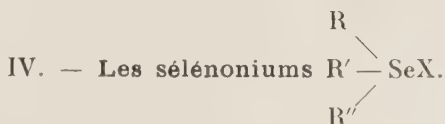


Les séléninones sont des corps solides et blancs, leurs points de fusion sont plus élevés que ceux des sulfinones correspondantes.

Tandis que les sulfinones se préparent dans une réaction de condensation de Friedel et Crafts (action du chlorure de thionyle sur les carbures en présence de chlorure d'aluminium anhydre, les séléninones ne peuvent pas être obtenues dans une réaction analogue. En effet, les sélénin-

nonnes ont une propriété basique nettement plus marquée que celle des sulfinones et sous l'action des hydracides on obtient les dihalogénures.

Vis-à-vis de la chaleur, les séléninones sont moins stables que les sulfinones. En effet, en les distillant, elles se décomposent et on récupère du séléniure.

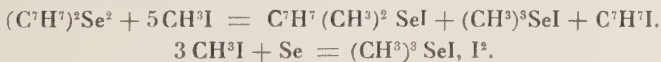


Les thioniums (composés du soufre correspondant aux sélénioniums) ont fait l'objet d'études détaillées par de nombreux auteurs et, tout récemment, par MM. Courtot et Chiffert (49) et MM. Courtot et Tung (50). Ces derniers auteurs ont découvert de nouvelles méthodes de préparations et de très intéressantes propriétés de ces composés.

Par contre, les sélénioniums sont encore des composés peu étudiés, mais seraient d'une importance assez considérable dans le développement de l'étude des analogies entre les composés organiques du soufre et du sélénium.

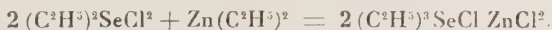
Dans la série aliphatique, nous connaissons les halogénures de triméthyl- et de triéthylsélénionium.

Les premiers sont obtenus par action de l'iodure de méthyle sur le dichlorure de dibenzylsélénium (51), ou par chauffage direct de l'iodure de méthyle avec le sélénium (51 bis).



Les triéthylsélénioniums s'obtiennent :

1° Par action du zinc-éthyle sur le dichlorure de diéthylsélénium, ou sur le tétrachlorure de sélénium (53) :



2° Par action de l'acétate d'argent sur le dibromure de diéthylsélénium (54).

3° En traitant le séléniure de diéthyle par l'iode d'éthyle (55) :



Dans la série arylique, les recherches ont été effectuées tout récemment.

Les chlorures des trihydroxyphénylsélénioniums ont été préparés en traitant le phénol ou les phénols substitués par l'oxychlorure de sélénium (56) ou par l'anhydre sélénieux en présence de chlorure d'aluminium (56 *bis*).



Le chlorure de triphénylsélénionium se fait par action du chlorure d'aluminium sur le dichlorure de diphenylséléniure dans le benzène (57).

Pour les sélénioniums asymétriques, voir (58-59).

Les propriétés des sels des sélénioniums ressemblent à celles des sels des thioniums. En effet, en les traitant par l'hydrate d'argent, on régénère la base libre et sous l'action de la chaleur ils se décomposent :



V. — Les diséléniures $\text{R} - \text{Se} - \text{Se} - \text{R}'$.

En outre des modes de formation des diséléniures cités lors de la préparation des séléniures, les diséléniures se préparent comme suit :

1° En traitant le diséléniure de potassium par les sulfates alcooliques (60-62) ou par un dérivé halogéné (63-64) :



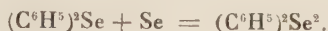
2° Les sélénocyanures, sous l'action des alcalis ou de l'acide chlorhydrique à chaud, engendrent des diséléniures (65-71) :



3° Par l'oxydation des sélénophénols et des sélénomercaptans (72-73) :



4° En chauffant le séléniure de diphenyle avec le sélénium on obtient du diséléniure de diphenyle (73). (Le cas est analogue à celui des sulfures organiques.)



Les diséléniures sont des corps peu stables; sous l'action de la chaleur, ils se décomposent en séléniure et sélénium.

En les traitant par de l'acide nitrique d = 1,4 on forme l'acide sélénieux et, comme dans le cas des disulfures, sous l'action de l'hydrogène naissant ($\text{Na} + \text{alcool}$ ou $\text{Zn} + \text{HCl}$) les diséléniures engendrent les sélénomercaptans ou les sélénophénols.

VI. — Les sélénomercaptans AlSeH .

Les sélénophénols ArSeH .

Les sélénomercaptans se préparent d'une façon analogue aux thiomercaptans, soit :

1° En traitant un sulfate alcoolique et alcalin par le sélénydhydrate alcalin, ou par la réduction des diséléniures (77 *bis* et 77 *ter*) :



2° L'action de certains alcools sur le séléniure d'aluminium engendre du sélénomercaptan (21-22) :



3° Action des iodures alcooliques sur HSeMgBr (77) :



Les sélénophénols se rapprochent des thiophénols et se préparent de la même façon :

1° Réduction des diséléniures aryliques (73-75) :



2° En traitant les séléno-cyanures par les alcalis (voir les séléno-cyanures).

3° Action des organomagnésiens sur le sélénium (76).

Les sélénomercaptans et les sélénophénols ont des propriétés analogues à celles des mercaptans et des thiophénols. En effet, on obtient par exemple des sels de sodium et de zinc de ces deux composés; ils s'oxydent facilement à l'air ou sous l'action des oxydants, même faibles, pour engendrer des diséléniures.

Sous l'action des oxydants énergiques, l'acide nitrique, par exemple, on obtient des acides sélénieux.

VII. — Les acides sélénieux $RSeO^2H$ et les acides séléniques $RSeO^3H$.

Ces deux groupes de composés et surtout les acides séléniques sont bien moins étudiés que les composés correspondants du soufre : les acides sulfiniques et les acides sulfoniques.

Les acides sélénieux sont préparés par oxydation des diséléniures (79-84) au moyen de l'acide nitrique ou de l'eau oxygénée ou bien par la réduction, facile, des acides séléniques (85).

Les acides séléniques sont peu nombreux (81) et préparés par une oxydation plus poussée des acides sélénieux par le chlore ou le permanganate de potassium (86-87).

Par action de l'acide séléinique sur les xylènes en présence d'anhydride acétique, il a été préparé les acides xylylséléniques (88).

Ces deux groupes d'acides sont relativement de peu d'importance. Les acides séléniques sont moins stables et se réduisent très facilement en acides sélénieux qui paraissent plus stables.

Par leur facilité de réduction, ces deux groupes d'acides ressemblent aux acides sulfiniques et sulfoniques.

VIII. — Les sélénocyanures $RSeCN$.

Les sélénocyanures sont des composés très facilement accessibles et, de là, bien étudiés.

La méthode générale pour la préparation des sélénocyanures est analogue à la préparation des sulfocyanures. Elle consiste en effet à traiter les dérivés halogénés par du sélénocyanure de potassium (89-96).



On obtient également les sélénocyanures en traitant un diazoïque par l'acide sélénocyanhydrique dans un milieu acide faible (97-98) :

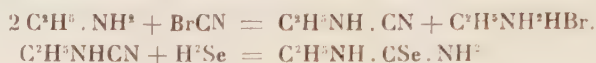


De nombreux auteurs ont travaillé sur ce sujet, les sélénocyanures obtenus ont servi à la préparation de séléniures, de diséléniures, de sélénophénols, de sélénurées ou de composés hétérocycliques du sélénium.



La sélénurée a été préparée par l'action de l'acide sélénhydrique sur la cyanamide (99). Ensuite, les différents auteurs en traitant les différentes amines (100-101), soit par le sélénocyanure de potassium, soit par le bromure de cya-

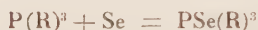
nogène et l'acide sélénhydrique (102) ont obtenu différents dérivés substitués de la sélénurée :



X. — Les séléniures des phosphines PSe(R)^3 .

Les séléniures des phosphines ont été étudiés systématiquement par de nombreux auteurs et très particulièrement par P. Pischchimuka (103-106).

Les séléniures des phosphines se préparent commodément, comme les sulfures des phosphines, par chauffage à une température plus ou moins élevée des phosphines et du sélénium.



Sous l'action de la chaleur, les séléniures des phosphines ou leurs sels donnent naissance à d'autres isomères, par exemple :



Il a été ainsi préparé des séléniures de phosphines contenant des radicaux aliphatiques et arylaliphatiques.

*

Les composés séléniés que nous avons passés en revue jusqu'à maintenant sont des composés acycliques et aryliques du sélénium.

Dans la série hétérocyclique, des recherches ont été effectuées également sur les composés séléniés. Et tandis que certains de ces composés sont étudiés succinctement et d'une façon isolée, d'autres, au contraire, comme le séléno-phène, les piasélénols, les sélénazols et très particulière-

ment les sélénopyrazols, les sélénazines et les sélénoindigos ont fait l'objet d'une étude poussée et suivie de différents auteurs.

Nous allons jeter rapidement un coup d'œil sur ces composés et nous insisterons un peu plus particulièrement, vu leur importance, sur ces trois dernières familles.

XI. — Les sélénophènes.

Le sélénophène se prépare par une réaction semblable à celle qui engendre le thiophène : Chauffage du succinate de soude avec le séléniure de phosphore (107) :

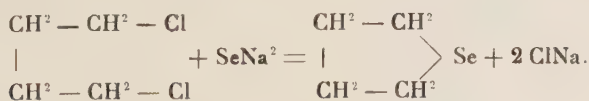


On peut l'obtenir également à partir de l'acétylène et du sélénium (109).

Les sélénophénaryles s'obtiennent (comme les thiophénaryles) en chauffant des cétones aniles avec le sélénium (108).

Différents dérivés halogénés, carboxylés, méthylés du sélénophène ont été préparés (110-112).

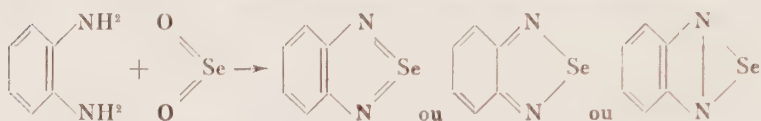
Le tétrahydrosélénophène (le sélénocyclobutane) est obtenu en traitant les dihalogénures de tétraméthylène avec le séléniure de sodium (113) :



De même, par une réaction identique, on a préparé les séries des cyclosélénopentanes (114), cyclosélénopropanes (115) et leurs diséléniures.

XII. — Les **piasélénols** $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ | \\ \text{R} - \text{Se} \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array}$; R = C⁶H⁴ ou C¹⁰H⁶.

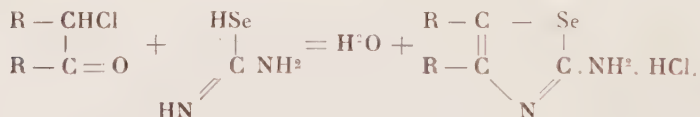
Les **piasélénols** se préparent par l'action de l'anhydride sélénieux ou de l'acide sélénieux sur les orthodiamines.



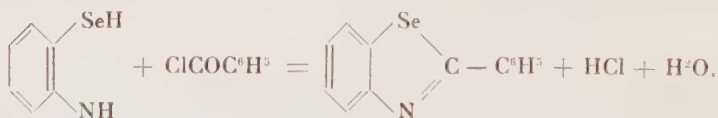
Les différents auteurs ont préparé ainsi les **piasélénols** de phényle, de naphthyle et leurs dérivés substitués (sulfoné-aminé-chloré-nitré) (116-118).

XIII. — Les **sélénazols** $\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} (*) \\ || \quad | \\ \text{HC} - \text{Se} \end{array}$.

Les **sélénazols** sont obtenus par la condensation des cétones halogénées avec les sélénurées ou les sélénobenzamides (119) :

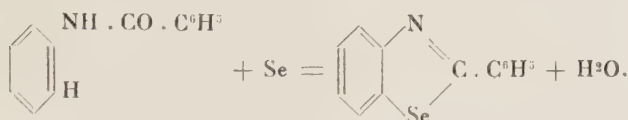


Ou bien, par l'action de l'o-aminosélénophénol sur le chlorure de benzoyle (120) et ses dérivés substitués (121) ainsi que sur les chlorures de pyromucyle et d'α-thiényl :



(*) Les atomes d'hydrogène du noyau peuvent être remplacés par les radicaux : méthyle, éthyle, phényle, carboxyle, amine, etc.

L'action de la benzanilide sur le sélénium engendre également du sélénazol (122) :

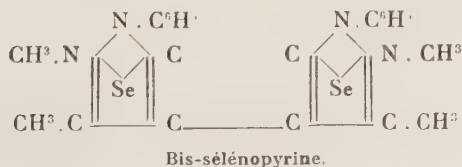
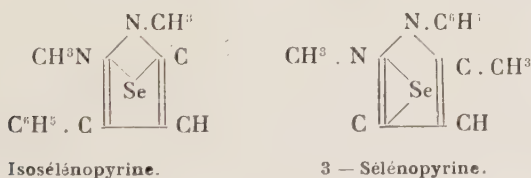
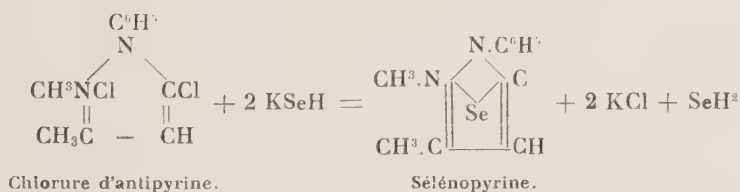


XIV. — Les sélénopyrazols.

Ce sont des composés analogues aux pyrazols et aux thiopyrazols.

La méthode générale de préparation consiste à chauffer le dérivé chloré du pyrazol correspondant avec le sélénium ou le sélénhydrate de potassium.

On a préparé ainsi la sélénopyrine (123), l'isosélénopyrine (124), la 3-sélénopyrine (125) et la bis-sélénopyrine (127) à partir des chlorures des antipyrines correspondantes :

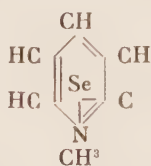


Le sélénopyramidon est obtenu à partir du chlorure de pyramidon (126).

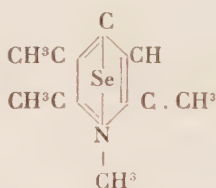
Les sélénopyrazols ont des propriétés analogues à celles des pyrazols et thiopyrazols. En effet, avec les différents réactifs, on obtient des iodométhylate, iodoéthylate, des dérivés mono, bis et tétrahalogénés et des oxydes.

Les iodométhylates, sous l'action de la chaleur, donnent naissance à des isomères. On obtient ainsi des pseudo-, 3-pseudo-, bispseudo-, sélénopyrines par chauffage des iodométhylates des sélénopyrines correspondantes.

De même dans la série des pyridones on prépare la N-méthyl- α -sélénopyridone et la N-méthyl- γ -sélénolutidone (128) en chauffant les iodométhylates des iodopyridones correspondantes avec le séléniure de potassium :



N. méthyl — α — sélénopyridone.

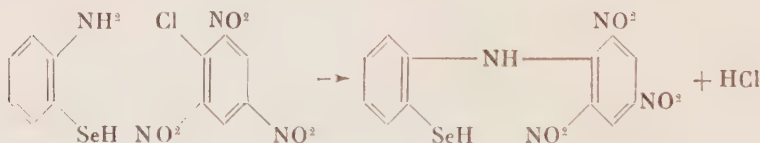


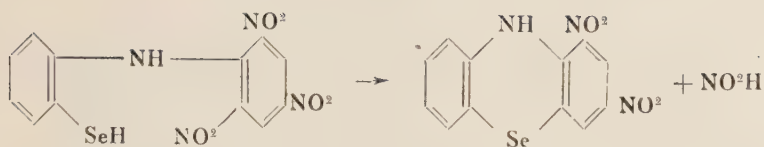
N. méthyl — γ — sélénolutidone.

Les sélénopyridones donnent également des iodométhylates qui, par chauffage, conduisent à des isomères des sélénopyridones.

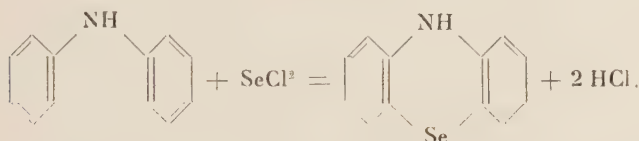
XV. — Les sélénazines.

Ces produits s'obtiennent soit par l'action de l'o-amino-sélénophénol sur le chlorure de picryle (réactions analogues dans le cas de l'o-aminophénol et de l'o-aminothiophénol) (129) (130).





Ou en traitant les diarylamines par le monochlorure de sélénium (131-132). Les diarylamines réagissent directement sur le soufre en donnant des thiazines :



Les sélénazines peuvent être nitrées, par réduction des dérivés nitrés et oxydation ultérieure puis salification, on obtient des colorants sélénaziniques (131-132).

Ces colorants teignent la soie en bleu turc.

Le bleu de méthylène au sélénium (132) a les mêmes propriétés tinctoriales et bactéricides que le bleu de méthylène au soufre. Sa nuance est très voisine.

La sélénoacridine s'obtient en traitant la chloromésacridine par le séléniure de sodium (133).

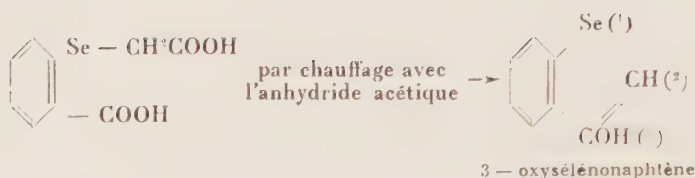
Notons encore qu'un groupe analogue, les sélénopyrrolines, a été étudié par MM. Battegay et Hugel (134).

XVI. — Les sélénoindigos.

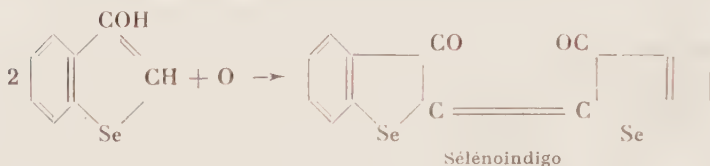
Les sélénoindigos forment une famille importante de composés hétérocycliques du sélénium.

Le produit de départ qui est le 3-oxysélénonaphtène (135) dérive de l'acide sélénosalicyclique :





Par oxydation du 3-sélénonaphtène au moyen de chlorure ferrique on obtient le sélénindigo :



Par condensation du sélénonaphtène avec divers composés (136) (Isatine, 5-bromoïsatine, acénaphtènequinone, thionaphtènequinone), divers aldéhydes (glyoxal, furfural, nitrobenzaldéhyde, α et β naphthalaldéhyde), anthraquinone, fluorénone, on obtient la série des colorants du sélénindigo.

D'autre part, la condensation de la sélénonaphtènequinone (137) — obtenue à partir de l'oxysélénonaphtène — avec l'indoxyle, le 3-oxysélénonaphtène, le 3-oxythionaphtène, etc., a conduit à une nouvelle série de colorants de ce groupe.

Les sélénindigos sont des bleus, des verts, des bleu-violets, etc.

Le sélénindigo lui-même teint le coton et la laine en violet plus bleuâtre que le thioindigo et il monte aussi difficilement que ce dernier sur le coton.

XVII. — Une autre série de composés séléniés est obtenue par l'action du tétrachlorure de sélénium sur les dicétones β . Par cette méthode, M. C.-T. Morgan et ses collaborateurs (138-140) ont préparé une série de molécules di- et triséniées appartenant au groupe des benzoyl- et acétyl-acétones. Et, par la décomposition de celles-ci, les mono- et diséniures cétoniques et leurs isomères.

Notons encore les composés organoséléniés peu étudiés :

Les sélénites et sélénates alcooliques (141-143), sélénophtalide (144), benzyldènesélénium (145), sélénobenzamide (146), sélénanthrène (147), piasélénopurine (148), séléno-sulfate (149), sélénaldéhyde (150), sélénio-isovaléraldéhyde (151), des diséléniums acétyléniques (152), sélénioquinazoline (153), phénoxsélinine (154), acide sélénioacétique (155), acide sélénocyanacétique (156), sélénoxanthone (157), sélénoxanthidrol (158), sélénium des sulfures (159), sélénium des saccharides (160), sélénonés (161).

Le pouvoir rotatoire et le parachor de certains composés séléniés ont été également étudiés (162).

Tous les composés séléniés donnent très souvent des combinaisons avec les sels de zinc, de platine et de palladium. Ces composés ont été étudiés par de très nombreux auteurs et tout spécialement par Fritzmann (163).

Certains composés du sélénium et en particulier des diéthyle et diphenylséléniums ont été employés comme antidétonants.

*
**

Nous avons ainsi, dans ces quelques pages, exposé d'une manière sommaire, l'état actuel de nos connaissances sur les composés organoséléniés.

Nous voyons que d'une façon générale, les composés organiques du sélénium sont analogues aux composés correspondants du soufre.

Nous notons tout de suite que :

1° Les composés séléniés sont plus difficilement accessibles, plus facilement décomposables et moins stables vis-à-vis de la chaleur et de certains réactifs. La décomposition a lieu généralement avec précipitation de sélénium.

2° Dans la plupart des composés séléniés, lorsque seulement deux valences du sélénium sont saturées, ce sélénium est très avide de brome et de chlore, fixe donc deux

atomes de ces deux halogènes, pour devenir tétravalent, en formant un dihalogénure.

Par action des alcalis sur ces dihalogénures, on obtient un oxyde. Les oxydes des séléniures (séléninones) ont, comme nous l'avons déjà dit, une propriété basique très marquée.

Par ces faits, le sélénium se rapproche plus du tellure que du soufre.

3° L'application de la réaction de condensation de Friedel et Crafts au sélénium, pour la préparation des séléninones, n'a pas donné de résultat positif en raison de la basicité de ces derniers composés.

4° L'oxydation poussée des composés du soufre (préparation des sulfones) peut s'effectuer en effet dans un milieu acide. Par contre, cette oxydation dans le cas des dérivés du sélénium (préparation des sélénonones par exemple) s'effectue dans un milieu neutre ou basique, avec le permanganate de potassium comme agent d'oxydation, par exemple.

L'impossibilité de cette oxydation dans un milieu acide vient de la basicité du premier oxyde formé qui se salifie avec l'acide en présence et de cette façon les quatre valences du sélénium sont bloquées.

5° Un grand nombre de modes de préparation des composés du soufre appliqués dans le cas du sélénium n'ont pas donné de résultats très satisfaisants et le résultat était même quelquefois négatif. Différents auteurs, pour obtenir des composés plus compliqués, ont été souvent obligés de prendre une voie détournée.

6° Dans la plupart des cas, lorsqu'on part d'un composé minéral de sélénium (dérivés oxygénés et halogénés du sélénium, séléniures alcalins, etc.) pour obtenir des composés organiques, la majeure partie du sélénium précipite lors de

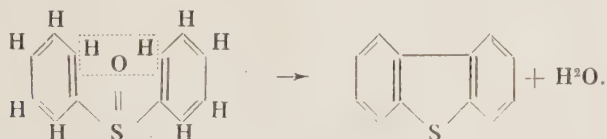
l'opération sous forme de sélénium rouge. Et, de ce fait, les rendements deviennent mauvais et les réactions compliquées.

7° Notons encore que la chimie des composés organo-sélénisés, quoique assez développée, est loin de pouvoir se rapprocher de la chimie des composés du soufre et, par là-même, se trouve être beaucoup moins développée que celle des autres composés organiques.



Parmi les divers composés organiques du sélénium, notre attention fut attirée vers le diphénylène séléniure, corps analogue au diphénylène sulfure.

Le diphénylène sulfure, découvert en 1870 par Stenhouse (164) a été préparé par Schönberg (165) avec un rendement assez satisfaisant (25 %) par la déshydratation de la diphénylsulfonine au moyen de l'amidure de sodium :



Depuis, les améliorations apportées par M. Courtot et ses collaborateurs (166-169) et tout récemment par MM. Courtot et Kelner à cette méthode, ont élevé le rendement en diphénylène sulfure à 39 %.

D'autre part, M. Courtot et plusieurs de ses collaborateurs (168-171) ont étudié de nombreux dérivés halogénés, sulfonés, nitrés, phénolés et aminés du sulfure de diphénylène. Ces composés se sont montrés très intéressants pour la préparation de certains colorants azoïques.

Il nous a paru donc utile et intéressant de voir la manière dont se comporterait la diphénylséléninone vis-à-vis de l'amidure de sodium et si, sous l'action déshydratante

de ce réactif, nous obtiendrions par cette voie du diphénylènesélénium :



Diphénylènesulfure.



Diphénylènesélénium.

Notre étude sera divisée en six chapitres.

CHAPITRE PREMIER.

Préparation de la diphénylsélinone par condensation de l'oxychlorure de sélénium et du benzène en présence de chlorure d'aluminium. Traitement des produits obtenus. Critique de la méthode.

Préparation du diphénylsélénium par la méthode de A. Schœler. (Action du diazobenzène sur le sélénure de potassium.) Traitements des produits obtenus. Obtention de sélénure et de disélénure de diphényle. Critique de la méthode.

Préparation du dibromure de sélénure de diphényle. Préparation de la diphénylsélinone.

CHAPITRE II.

Essai de cyclisation de la diphénylsélinone (action de l'amidure de sodium sur la diphénylsélinone dans un milieu benzénique à 80°). Traitement des produits solubles dans le benzène. Identification des produits obtenus. Obtention du diphénylènesélénium.

CHAPITRE III.

Etude des produits donnant des combinaisons avec l'amidure de sodium. Hydrolyse. Extractions et identifications des produits basiques et neutres. Extractions et identifications des produits acides. Traitement des eaux-mères restantes. Obtention de l'acide phénylsélinique. Bilan de la réaction de cyclisation. Appendice : Dosage de C, H, et Se.

CHAPITRE IV.

Essais d'explication de la réaction de cyclisation. Action de la soude sur la diphénylsélinone. Action de l'amidure de sodium et de la soude sur le diphénylsélénium, le diphényldisélinure et le diphénylènesélénium.

CHAPITRE V.

Quelques autres essais de préparation de diphénylèneséléniure et démonstration de sa formule. Action de l'o-o'-diphényltétrazonium sur le séléniure de potassium. Obtention du carbazol. Essais d'explication de la réaction. Préparation de l'o-o'-dichlorodiphénylséléniure.

Chauffage de l'o-o'-dichlorodiphénylsélieniure avec le cuivre.

Déplacement du groupement SO^2 dans la diphénylènesulfone par chauffage avec le sélénium à $370^\circ\text{--}400^\circ$. Obtention du diphénylènesélieniure.

CHAPITRE VI.

Quelques dérivés, d'addition, d'oxydation et de substitution du diphénylènesélieniure. Préparation de dichlorure et de dibromure de diphénylènesélieniure. — Préparation de la diphénylèneséliénone. — Préparation de la diphénylèneséliénone. Sulfonation du diphénylènesélieniure. Halogénéation du diphénylènesélieniure.

Ce travail, inspiré par M. le professeur Courtot, a été entièrement exécuté dans son laboratoire, sous sa haute et bienveillante direction.

Nous sommes heureux de pouvoir adresser ici à notre cher Maître nos sincères remerciements pour les nombreux conseils qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer et de lui exprimer notre vive gratitude pour la sollicitude toute paternelle qu'il nous a témoignée.

Nous prions M. le professeur Travers, directeur de l'Institut Chimique, d'accepter nos plus vifs remerciements pour l'accueil qu'il nous a réservé.

Nous tenons à remercier MM. les professeurs Bourion et Laffitte qui ont bien voulu accepter d'être président et membre de notre jury d'examen.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades de laboratoire et très particulièrement à MM. Bénéaim, Chaix et Zwilling pour les multiples services qui nous ont été rendus au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- (1) L. JACKSON. — *A.*, 179 (1875), 1-20.
- (2) B. RATHKE. — *A.*, 152 (1869), 211.
- (3) L. v. PIEVERLING. — *A.*, 185 (1877), 332.
- (4) E. SCHULZE et A. ULRICH. — *B.*, 8 (1875), 773.
- (5) ARZRUNI. — *J.*, 1877, 694.
- (6) E. GODCHAUX. — *B.*, 24 (1891), 765.
- (7) A. MICHAELIS et F. KUNCKELL. — *B.*, 30 (1897), 2823-2826.
- (8) C. CHABRIÉ. — *A. Ch.* (6), 20 (1890), 223.
- (9) A. MICHAELIS et F. KUNCKELL. — *B.*, 30 (1897), 2823-2826.
- (10) F. KUNCKELL et R. ZIMMERMANN. — *A.*, 314 (1900), 282.
- (11) C. CHABRIÉ. — *A. Ch.* (6), 20 (1890), 225.
- (12) F. KRAFFT et A. KASCHAU. — *B.*, 29 (1896), 429.
- (13) R. E. LYONS et W.-E. BRADT. — *B.*, 60 (1927), 60.
- (14) J. LÖEVENICH et K. SIPMANN. — *J. fr. Prakt.*, II, 124 (1930), 127.
- (15) F. ZEISER. — *B.*, 28 (1895), 1671.
- (16) R. E. LYONS et G.-C. BUSH. — *Am. Chem. Soc.*, 30 (1908), 831-838.
- (17) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 27 (1894), 1771.
- (18) W.-J. POPE et A. NEVILLE. — *Ch. Soc.*, 81 (1902), 1553.
- (19) G.-T. MORGAN et W.-H. PORRITT. — *Ch. Soc.*, 127 (1925), 1755-1759.
- (20) J. v. BRAUN, W. TEUFFERT et K. WEISSBACH. — *A.*, 472 (1929), 142.
- (21) G. NATTA. — *Gior. di chim. ind. et App.*, 8, 367-370 (*C.*, 1927, I, 415).
- (22) G. NATTA. — *Atti II Congresso Nazio. Chim. Pur. App.*, Palermo 1926 (*C.*, 1928, I, 2245).
- (23) M. TABOURY. — *Bull.* [3], 29 (1903), 761.
- (24) W. STRECKER et A. WILLING. — *B.*, 48 (1915), 196-206.
- (25) A. PIERRONI et G. BALDUZZI. — *G.*, II, 45 (1913), 106.
- (26) F. KRAFFT et W. VORSTER. — *B.*, 26 (1893), 2817.
- (27) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 27 (1894), 1761-1767.
- (28) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 29 (1896), 426.

- (29) F. KRAFFT et O. STEINER. — *B.*, 34 (1901), 560.
- (30) R.-E. LESSER et A.-R. WEISS. — *B.*, 47 (1914), 2521.
- (31) A. SCHÖELLER. — *B.*, 52 (1919), 1518.
- (32) A. SCHÖELLER. — *D. R. P.*, 319164.
- (33) O.-K. EDWARDS, W.-R. GAYTHWAITE, J. KENYON et H. PHILLIPS. — *Ch. Soc.* (1928), 2293-2303.
- (34) W.-R. GAYTHWAITE, J. KENYON et H. PHILLIPS. — *Ch. Soc.* (1928), 2287-2293.
- (35) F. KRAFFT et W. VORSTER. — *B.*, 26 (1893), 2817.
- (36) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 27 (1894), 1761-1767.
- (37) D.-G. FOSTER et S.-F. BROWN. — *Am. Ch. Soc.*, 50 (1928), 1182-1188.
- (38) L. JACKSON. — *A.*, 179 (1875), 1-20.
- (39) B. RATHKE. — *A.*, 152 (1869), 211.
- (40) F. ZEISER. — *B.*, 28 (1895), 1671.
- (41) W.-H. BAUSOR, C.-S. GIBSON et W. JACKSON. — *Ch. Soc.*, 117 (1920), 1453-1456.
- (42) C.-E. FRIECK. — *Am. Ch. Soc.*, 45 (1923), 1795-1800.
- (43) C.-E. BOOD, F.-F. COPE. — *Am. Ch. Soc.*, 44 (1922), 395-401.
- (44) JACKSON. — *A.*, 179 (1875), 1-20.
- (45) F. ZEISER. — *B.*, 28 (1895), 1672.
- (46) F. KRAFFT et W. VORSTER. — *B.*, 26 (1893), 2817.
- (47) D.-G. FOSTER et S.-F. BROWN. — *Am. Ch. Soc.*, 50 (1928), 1182-1188.
- (49) C. COURTOT et CHIFFERT. — *C. R.*, 194 (1932), 986.
- (50) C. COURTOT et T.-Y. TUNG. — *C. R.*, 197 (1933), 1227.
- (51) L. JACKSON. — *A.*, 179 (1875), 1-20.
- (51 bis) A. SCOTT. — *Proced. Chem. Soc.*, 20 (1904), 156-157 (C. 1904, II, 415).
- (52) SCHIMPER. — *J.*, 1877, 315.
- (53) L. v. PIEVERLING. — *A.*, 185 (1877), 331.
- (54) CARRARA. — *G.*, 24, II (1894), 177.
- (55) L. v. PIEVERLING. — *A.*, 185 (1877), 333.
- (56) G.-T. MORGAN et F.-H. BURSTALL. — *Ch. Soc.* (1928), 3260-3270.
- (56 bis) T.-P. HILDITCH et S. SMILES. — *Ch. Soc.*, 93 (1908), 1387.
- (57) H.-M. LEICESTER et F.-W. BERGSTROM. — *Am. Ch. Soc.*, 51 (1929), 3589 — et *Am. Ch. Soc.*, 53 (1931), 4428-4436.
- (58) W.-J. POPE et A. NEVILLE. — *Ch. Soc.*, 81 (1902), 1553.
- (59) O.-K. EDWARDS, W.-R. GAYTWAITE, J. KENYON et H. PHILLIPS. — *Ch. Soc.* (1928), 2293-2303.
- (60) B. RATHKE. — *A.*, 152 (1869), 211.
- (61) WÖHLER et DEAN. — *A.*, 79 (1851), 5-6.
- (62) JOY. — *A.*, 86 (1853), 35.

- (63) M.-T. BOGERT et C.-N. ANDERSEN. — *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 11, 217-218 (C. 1925, II, 655).
- (64) L. JACKSON. — *A.*, 179 (1875), 1-20.
- (65) V. COBLENTZ. — *B.*, 24 (1891), 2135.
- (66) W. MICHELS. — *B.*, 25 (1892), 3048.
- (67) G. HOFMANN. — *A.*, 250 (1889), 298-320.
- (68) G. FRERICHs et W. WILDT. — *A.*, 360 (1908), 122.
- (69) D.-F. TWIS. — *Ch. Soc.*, 105 (1914), 1672-1678.
- (70) K.-W. ROSENMUND et H. HARMS. — *B.*, 53 (1920), 2226-2240.
- (71) L. HAGELBERG. — *B.*, 23 (1890), 1092.
- (72) L. TSCHUGAJEW. — *B.*, 42 (1909), 50.
- (73) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 27 (1894), 1761-1767.
- (74) H. BAUER. — *B.*, 46 (1913), 92-98.
- (75) M.-T. BOGERT et A. STULL. — *Am. Ch. Soc.*, 49 (1927), 2011-2016.
- (76) M. TABOURY. — *Bull.* [3], 29 (1903), 761.
- (77) Q. MINGOIA. — *G.*, 58 (1928), 667-673.
- (77 bis) WÖHLER et SIEMENS. — *A.*, 61, 360.
- (77 ter) E.-H. SCHAW et E.-E. REID. — *Am. Ch. Soc.*, 48 (1926), 520-528.
- (78) G. NATTA. — *Atti II Congresso Nazio. Chem. Pur. App. Palermo*, 1926 (C. 1928, I, 2245).
- (79) L. JACKSON. — *A.*, 179 (1875), 1-20.
- (80) B. RATHKE. — *A.*, 152 (1869), 211.
- (81) F.-L. PYMAN. — *Ch. Soc.*, 115 (1919), 166-175.
- (82) W.-H. PORRIT. — *Ch. Soc.* (1927), 27-29.
- (83) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 29 (1896), 427.
- (84) F. KRAFFT et STÖCKER. — *B.*, 39 (1906), 2199.
- (85) DOUGHTY. — *Am. Ch. Jour.*, 41 (1909), 335.
- (86) F. KRAFFT et STÖCKER. — *B.*, 39 (1906), 2200.
- (87) F.-L. PYMAN. — *Ch. Soc.*, 115 (1919), 166-175.
- (88) R. ANSCHÜTZ, J. KALLEN et K. RIPENKRÖGER. — *B.*, 52 (1919), 1860-1875.
- (89) H. STOLTE. — *B.*, 19 (1886), 1577-1578.
- (90) T. SCHILLERUP. — *A.*, 109 (1859), 125.
- (91) B. PROSKAUER. — *B.*, 7 (1874), 1281.
- (92) L. HAGELBERG. — *B.*, 23 (1890), 1092.
- (93) G. HOFMANN. — *A.*, 250 (1889), 298-320.
- (94) G. FRERICHs et E. WILDT. — *A.*, 360 (1908), 122.
- (95) H. FRERICHs. — *Arch. der Pharm.*, 241, 177-222 (C. 1903, II, 103).
- (96) A. FREDGO. — *J. fr. Prakt.* (2), 121 (1929), 56 59.
- (97) F. CHALLENGER et A.-T. PETERS. — *Ch. Soc.* (1928), 1364 1375.
- (98) MEISTER LUCIUS et BRÜNING. — *D. R. P.*, 255982.

- (99) A. VERNEUIL. — *A. Ch.* [6], 9 (1886), 294-309.
- (100) W. BARINGER. — *B.*, 23 (1890), 1003-1005.
- (101) SPICA. *J.*, 1877, 351.
- (102) H. SCHMIDT. — *B.*, 54 (1921), 2067-2070.
- (103) CAHOUR et GAL. — *Z.*, 1870, 662.
- (104) A. MICHAELIS et W. LACOSTE. — *B.*, 18 (1885), 2109.
- (105) P. PISCHTCHIMUKA. — *J. fr. Prakt. Ch.* (2), 84 (1911), 746-764 et J. RUSS, *Phys. et Chim.*, 44, 1406-1554 (C. 1913, I, 1582-1583).
- (106) W. STRECKER et GROSSMANN. — *B.*, 49 (1916), 63-87.
- (107) IDA FOA. — *G.*, 39 (1909), II, 534.
- (108) M.-T. BOGERT et C.-N. ANDERSEN. — *Am. Ch. Soc.*, 48 (1926), 223-231.
- (108 bis) M.-T. BOGERT et P.-P. HERRARA. — *Am. Ch. Soc.*, 45 (1923), 238-243.
- (109) H.-V.-A. BRISCOE et J.-B. PEEL. — *Ch. Soc.* (1928), 1741-1747, et avec ROLLMANN, *Ch. Soc.* (1928), 2628-2629.
- (110) H.-V.-A. BRISCOE et J.-B. PEEL et G.-W. YOUNG. — *Ch. Soc.* (1929), 2589-2593.
- (111) A. FREDGA. — *J. fr. Prakt. Ch.* (2), 127 (1930), 103-108.
- (112) C. PAAL. *B.*, 18 (1885), 2255.
- (113) G.-T. MORGAN et F.-H. BURSTALL. — *Ch. Soc.* (1929), 1096-1103.
- (114) G.-T. MORGAN et F.-H. BURSTALL. — *Ch. Soc.* (1929), 2197-2202.
- (115) G.-T. MORGAN et F.-H. BURSTALL. — *Ch. Soc.* (1930), 1497-1502 et (1931), 173-180.
- (116) O. HINSBERG. — *B.*, 22 (1889), 2897 et *B.*, 22 (1889), 862-866.
- (117) F. HEINEMANN. — *D. R. P.*, 261412.
- (118) M. BATTEGAY et J. VECHOT. — *Bull.* (4), 37 (1925), 1271-1291 et *F. P.* 592181.
- (119) G. HOFMANN. — *A.*, 250 (1888), 289-320.
- (120) M.-T. BOGERT et C.-N. ANDERSEN. — *Proc. Natl. Acad. Washington* 11, 217-218 (C. 1925, II, 656).
- (120 bis) H. BAUER. — *B.*, 46 (1913), 92-98.
- (121) M.-T. BOGERT et A. STULL. — *Am. Ch. Soc.*, 49 (1927), 2011-2016.
- (122) E. FROMM et K. MARTIN. — *A.*, 401 (1914), 177-188.
- (122 bis) MICHAELIS et LANDEMAN. — *A.*, 241 (1887), 153-156.
- (123) A. MICHAELIS et M. STEIN. — *A.*, 320 (1901), 32.
- (124) A. MICHAELIS et VON DER HAGEN. — *A.*, 352 (1907), 193.
- (125) A. MICHAELIS et W. HAHN. — *A.*, 338 (1904), 301.
- (126) A. MICHAELIS et P. LANGENKAMP. — *A.*, 404 (1914), 21.
- (127) A. MICHAELIS et E. DUNTZE. — *A.*, 404 (1914), 36.
- (128) A. MICHAELIS et A. HÖLKEN. — *A.*, 331 (1904), 245-269.

- (129) H. BAUER. — *B.*, 47 (1914), 1873-1881.
- (130) MEISTER LUCIUS et BRÜNING. — *D. R. P.*, 261969.
- (131) W. CORNELIUS. — *J. fr. Prakt. Chem.* (2), 88 (1913), 395-408.
- (132) P. KARRER. — *B.*, 49 (1916), 597-603 et *B.*, 51 (1918), 190-192.
- (133) A. EDINGER et J.-C. RITSEMA. — *J. fr. Prakt. Chem.*, 68 (1903), 72-99.
- (134) M. BATTEGAY et G. HUGEL. — *Bull.* (4), 31 (1922), 440-444 et *Bull.*, 33 (1923), 1103-1106.
- (135) R. LESSER et R. WEISS. — *B.*, 45 (1912), 1835-1841.
- (136) R. LESSER et R. WEISS. — *B.*, 46 (1913), 2640-2654.
- (137) R. LESSER et A. SCHÖELLER. — *B.*, 47 (1914), 2292-2307 et 2330-2333.
- (138) G.-T. MORGAN, H.-D.-K. DREW et T.-V. BARKER. — *Ch. Soc.*, 121 (1922), 2432-2473.
- (139) G.-T. MORGAN et H.-G. REEVES. — *Ch. Soc.*, 123 (1923), 444-452.
- (140) G.-T. MORGAN et C.-R. PORTER. — *Ch. Soc.*, 125 (1924), 1269-1277.
- (141) A. MICHAELIS et B. LANDEMAN. — *A.*, 241 (1887), 153-156.
- (142) FABIAN. — *A. Spl.*, 1, 244.
- (143) J. MEYER et W. WAGNER. — *B.*, 55 (1922), 1216-2222.
- (144) A. DORY. — *B.*, 24 (1891), 2565-2569.
- (145) G. COLE. — *B.*, 8 (1875), 1165.
- (146) W. BECKER et J. MEYER. — *B.*, 37 (1904), 2550-2555.
- (147) F. KRAFFT et A. KASCHAU. — *B.*, 29 (1896), 445.
- (148) F. SACHS et G. MEYERHEIM. — *B.*, 41 (1908), 3964.
- (149) T.-S. PRICE et L.-M. JONES. — *Ch. Soc.*, 95 (1909), 1729-1738.
- (150) L. VANINO et A. SCHINNER. — *J. fr. Prakt. Chem.* (2), 91 (1915), 116-127.
- (151) SCHRÖDER. — *B.*, 4 (1871), 402.
- (152) PIERRONI et C. COLL. — *G.*, 44, II (1914), 349-353.
- (153) M.-T. BOGERT et Y.-G. CHEN. — *Am. Ch. Soc.*, 44 (1923), 2352-2357.
- (154) H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 133 (1928), 511-524.
- (155) Q. MINGOIA. — *G.*, 58 (1928), 667-673.
- (156) O. BEHAGHEL et M. ROLLMANN. — *J. f. Prakt. Ch.* (2), 123 (1929), 336-345, et *B.*, 62 (1929), 2696-2699.
- (157) R. LESSER et R. WEISS. — *B.*, 47 (1914), 2510.
- (158) F. FRANÇOIS. — *C. R.*, 190 (1930), 190-193, et 800-802 et 1306-1308.
- (159) A. BARONI. — *Atti. R. Acc. Lincei (Roma) Rend.* (6), 11, 579-582.
- (160) F. WREDE. — *Zeit. fr. Physiol. Chem.*, 115, 284, 304 (C, 1921, III, 1408).
- (161) F. KRAFFT et R.-E. LYONS. — *B.*, 29 (1896), 424.

- (162) W.-J.-R. HENLEY et S. SUGDEN. — (C. 1928, II, 988.) *Ch. Soc.* (1929), 1056-1065.
 - (163) E. FRITZMANN. — *Z. an. Chem.*, 73 (1912), 239-255, et *Z. fr. An. u. Allg. Chem.*, 13, 133-152.
 - (164) STENHOUSE. — *A.*, 156 (1870), 332.
 - (165) SCHÖNBERG. — *B.*, 56 (1923), 2275 et *D. R. P.*, 426476. (C. 1926, I, 2840.)
 - (166) C. COURTOT, L. NICOLAS et TCHANG-HANG-LIANG. — *C. R.*, 186 (1928), 1624.
 - (167) C. COURTOT et M. CHAIX. — *C. R.*, 192 (1931), 1667.
 - (168) C. COURTOT, M. CHAIX et I. KELNER. — *C. R.*, 194 (1932), 1837.
 - (169) C. COURTOT, M. CHAIX et L. NICOLAS. — *C. R.*, 194 (1933), 1660.
 - (170) C. COURTOT. — *C. R.*, 198 (1934), 2260.
 - (171) C. COURTOT et I. KELNER. — *C. R.*, 198 (1934), 2003.
-

CHAPITRE PREMIER

Le premier chapitre est composé de deux parties :

I. — *Action de l'oxychlorure de sélénium sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Vérification de l'expérience de M. Chabrié.*

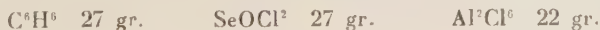
II. — *Préparation de la diphénylsélinone à partir du séléniure de diphényle.*

I. — Action de l'oxychlorure de sélénium sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

HISTORIQUE.

C. Chabrié, qui crut avoir préparé le premier, en 1890 (1), la diphénylsélinone « diphénylsélinine » (2) décrivait ce corps comme une huile jaune obtenue par l'action de l'oxychlorure de sélénium « dichlorhydrine de l'acide sélénieux » sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

Dans une première opération portant sur les quantités suivantes de ces différents produits :

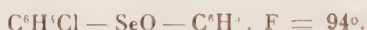


(1) *Ann. Ch. Phys.* (6), 20 (1890), 203.

(2) Les parties entre guillemets sont les nomenclatures de l'auteur.

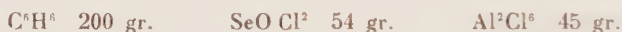
cet auteur obtenait, après les traitements appropriés, une huile rouge brun qui, soumise à une distillation sous « une pression inférieure à 10 cm. de mercure », donnait vers 230° d'abord une huile jaune clair qui cristallise. Ces cristaux sont imbibés de traces d'une huile jaune distillant à la même température.

Après purification et identification, ces cristaux sont décrits comme la monochlorodiphénylséléninone « diphénylsélénine monochlorée » :



Vers 240°-250° on obtient une huile rouge et à 280° apparaît un commencement de décomposition.

Dans une deuxième opération, faite d'après les proportions suivantes :



M. Chabrié trouvait, après les traitements convenables, une huile également colorée en rouge brun et qui, soumise à une distillation « sous une pression de 65 cm. de mercure » donnait une huile jaune, qui souillait dans la première opération les cristaux de monochlorodiphénylséléninone, passant à 230°. Cette huile, après analyse, fut considérée comme de la diphénylséléninone.

Mais trois ans plus tard, en 1893, MM. F. Krafft et W. Vorster (3) publiaient une note sur les composés diphényles du sélénium et ils décrivaient la diphénylséléninone comme un produit solide blanc F = 114°.

Pour préparer ce corps, ces auteurs sont partis du diphénylséléniure obtenu par action du sélénium sur la diphé-

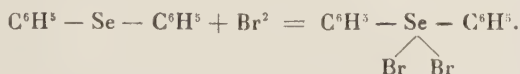
(3) B., 26 (1893), 2817.

nylsulfone chauffée à son point d'ébullition conformément à la réaction :



qui se produit avec un rendement de 70 %.

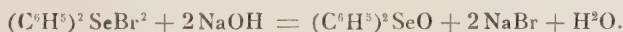
Si on fait tomber goutte à goutte du brome sur une solution étherée de séléniure de diphényle, on obtient un dérivé d'addition sur le sélénium : le dibromure de diphénylsélénium.



C'est un corps solide, de couleur rouge orangée F=144° (corr.). Le rendement est quantitatif.

Par action de la soude à 15 % sur le dibromure de diphénylsélénium on obtient un précipité qui, après cristallisation et purification dans le benzène, donne un produit blanc F = 113-114°.

Les analyses de C et d'H faites sur ce corps par ces auteurs et d'autres chercheurs, donnent un pourcentage de ces éléments correspondant à la diphénylsélinone, corps obtenu d'après la réaction ci-dessous :



Bien qu'une critique du travail de M. C. Chabrié ait été faite en 1894 par MM. F. Krafft et R.-E. Lyons (4) et en 1896 par MM. Krafft et A. Kaschau (5), ces auteurs n'identifient pas cependant tous les produits obtenus dans la réaction de condensation déjà citée par la méthode de Friedel et Crafts.

(4) *B.*, 27 (1894), 1761.

(5) *B.*, 29 (1896), 428.

Nous avons donc repris la deuxième opération de M. Chabrié, dans laquelle cet auteur crut préparer de la diphénylséléninone.

**Condensation de l'oxychlorure de sélénium et du benzène
par la méthode de Friedel et Crafts.**

L'opération a été effectuée dans les conditions déjà citées, et après hydrolyse du produit de la réaction dans l'eau chlorhydrique, nous obtenons une eau-mère fortement colorée en rouge et un précipité huileux contenant un corps solide rouge qui, après un temps de repos, commence à surnager. Nous essorons et le produit restant sur le filtre est lavé au benzène chaud.

Nous obtenons un résidu solide et une solution benzénique colorée en rouge brun.

Le corps de couleur rouge, après lavage à l'eau, est séché à 110°-120°; il se transforme en une variété grise F = 217°: c'est du sélénium.

Le filtrat benzénique est distillé à la pression ordinaire; le benzène passe vers 80°, puis la température monte pour se fixer à 131°-132°; à ce moment, quelques gouttes de chlorobenzène, reconnu par son odeur et son point d'ébullition, distillent. Puis une huile rouge brun reste au fond du rectificateur. Par refroidissement énergique, elle commence à cristalliser. On essore et les cristaux sont lavés à l'éther anhydre. On obtient sur l'essoreuse un produit blanc qui, après purification dans le benzène, conduit à des cristaux prismatiques incolores fondant à 184°: c'est du dichlorure de diphénylséléniure.

De la solution étherée, on chasse l'éther sous vide et l'huile rouge obtenue est soumise à une distillation sous pression de 9 mm. Nous séparons à 147° une huile légèrement colorée en rouge qui est du séléniure de diphényle, reconnu par ses différentes propriétés caractéristiques. Et

à 198° nous isolons une huile jaune qui cristallise après la distillation. Ce corps, repris par l'alcool chaud, recristallise de ce solvant sous forme de cristaux d'un jaune pur $F = 63^\circ$, c'est du disélénure de diphényle.

Ainsi nous confirmons les critiques des auteurs allemands précités et apportons une connaissance plus approfondie de cette réaction : obtention du dichlorure de diphénylsélénure à côté de sélénium, de chlorobenzène, de sélénure de diphényle et du disélénure de diphényle précédemment reconnus.

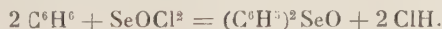
Dans cette réaction, il peut se former encore du chlorure de triphénylsélénonium (6). La recherche de ce produit doit en être faite dans les eaux-mères et notre attention n'a pas été attirée sur la présence de ce composé pendant cette opération.



Donc, tandis que par l'action du chlorure de thionyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre on obtient de la diphénylsulfinone avec un rendement de 99 %, nous voyons qu'au contraire la réaction de Friedel et Crafts appliquée dans le cas de l'oxychlorure de sélénium ne donne pas du tout de la diphénylséléninone, corps correspondant à la diphénylsulfinone (7).

(6) H.-M. Leicester et F.-W. Bergstrom (*Am. Ch. Soc.*, 51 [1929], 3587), ont en effet préparé le chlorure de triphénylsélénonium par action du benzène sur le dichlorure de diphénylsélénure en présence de chlorure d'aluminium comme agent de condensation.

(7) L'oxychlorure de sélénium et le benzène en présence de chlorure d'aluminium peuvent, en effet, engendrer de la séléninone de diphényle suivant la réaction :



mais comme la séléninone a des propriétés basiques très marquées, en présence de l'acide chlorhydrique ainsi produit, ou résultant de l'action du chlorure d'aluminium sur le benzène, elle se transforme en dichlorure, suivant :



Il est vrai que parmi les corps obtenus dans cette condensation, le dichlorure de diphénylsélénium peut facilement donner naissance à la séléninone correspondante, mais la petite quantité de ce produit à côté des autres composés rend cette méthode de préparation coûteuse et difficile.

II

Pour préparer la diphénylséléninone, la littérature chimique nous indique une seule voie pratique :

Comme nous l'avons déjà dit, le dibromure (*loc. cit.*, 3) ou le dichlorure (8) de diphénylsélénium, sous l'action d'un excès d'alcali assez concentré (15 %) se transforme en séléninone de diphényle.

Mais les dérivés halogénés s'obtiennent à partir du sélénium de diphényle (3) (8). Et pour préparer ce composé point de départ avec un bon rendement, nous avons les trois méthodes principales suivantes :

1° Déplacement, dans la diphénylsulfone, de SO^2 par le sélénium sous l'action de la chaleur.

M. F. Krafft et W. Vorster (*loc. cit.*, 3) et MM. F. Krafft et R.-E. Lyons (9), en employant cette méthode ont trouvé des rendements de 60-70 % et de 87 %.

2° Déplacement dans le diphénylmercure du mercure par le sélénium à 220° (F. Krafft et R.-E. Lyons (10) suivant la réaction :



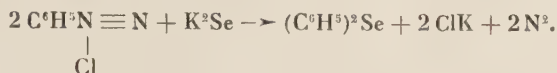
avec un rendement de 85 %.

(8) F. Krafft et R.-E. Lyons : *B.*, 29 (1896), 424.

(9) *B.*, 27 (1894), 1761.

(10) *B.*, 27 (1894), 1770.

3° Action du diazobenzène sur le sélénure de potassium. Méthode employée par R. Lesser et R. Weiss (11) et modifiée par A. Schœller (12) suivant :

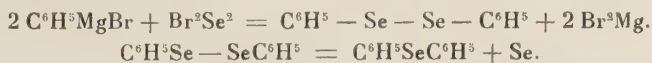


Le rendement de cette réaction en sélénure de diphenyle, indiqué par A. Schœller, est de 80 p. 100.

Citons encore quelques modes de préparation moins importants du sélénure de diphenyle :

Action du bromure de phenyle magnésium sur le monochlorure de sélénium (Se^2Cl^2). W. Strecker et A. Willing (13) obtiennent principalement du sélénure et du disélénure de diphenyle. Les mêmes auteurs, par action de l'oxychlorure de sélénium sur le magnésien du bromobenzène obtiennent seulement du sélénure de diphenyle.

Une réaction analogue faite avec le monobromure de sélénium (Se^2Br^2) conduit A. Pieroni et G. Balduzzi (14) aux mêmes résultats que les auteurs précédents, conformément aux équations suivantes :



Dans ces opérations, les rendements ne sont pas indiqués.

Ainsi donc la méthode la plus simple et la plus économique pour préparer le sélénure de diphenyle est celle donnée par A. Schœller.

« On chauffe 24 grammes de potasse pulvérisée, mélangée à 16 grammes de sélénium gris en poudre, à 140° (point de

(11) B., 47 (1914), 2521.

(12) B., 52 (1919), 1518.

(13) B., 48 (1915), 196-200.

(14) G., 45, II (1915), 106.

fusion du mélange); on reprend par 200-300 cc. d'eau glacée. On fait couler, dans cette solution, le diazobenzène préparé dans les conditions habituelles, à partir de 9,3 gr. (1/10 mol.) d'aniline. Il y a dégagement d'azote et précipitation d'une partie du sélénium qui est retenu par le produit organique. Après filtration de la solution froide, le produit organique est extrait du sélénium précipité par chauffage avec de l'alcool. On obtient ainsi 9 gr. 5 de diphénylséléniure. Rendement 80 % de la théorie. Le diphénylediséléniure paraît se former seulement en petite quantité.

75 % du sélénium employé en excès sont précipités lors de l'opération et 25 % restent dans l'eau-mère. On récupère le sélénium dissous par l'acide sulfureux. »

Nous avons employé cette méthode. Comme nous le verrons par la suite, les opérations effectuées dans des conditions voisines de celles indiquées par l'auteur nous ont donné un pourcentage de 60 % de séléniure de diphényle et 40 % environ de diséléniure de diphényle. Comme on peut passer facilement du diséléniure au séléniure de diphényle, par distillation du premier à la pression ordinaire, après cette transformation nous avons obtenu un rendement total de 93-94 % environ en diphénylséléniure.

Préparation du séléniure et du diséléniure de diphényle par la méthode de A. Schoeller.

1° Préparation du diazo d'aniline.

Dans un ballon de deux litres à deux tubulures latérales, muni d'un système d'agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre à zéro relevé, on chauffe 500 cc. d'eau à l'ébullition, et on verse en mince filet et en agitant fortement 93 gr. (1 mol.) d'aniline. Il se produit une émulsion et alors on ajoute peu à peu 230 cc (environ 2,25 mol.) d'acide chlorhydrique concentré du commerce. La masse

est refroidie, jusqu'à environ 15° ce qui nous permet d'obtenir de très fins cristaux de chlorhydrate d'aniline. Puis on entoure le ballon d'un mélange réfrigérant (sel et glace), jusqu'à ce que la température à l'intérieur du ballon descende au voisinage de 0°.

En continuant à agiter, on laisse tomber goutte à goutte, en évitant une élévation de température au delà de 3° à 4°, une solution de 69 gr. (1 mol) de nitrite de soude dans 120 cc. d'eau.

2° Préparation du polyséléniure de potassium.

Dans une capsule à fond rond de 750 cc., on mélange intimement 158 gr. (2 atomes) de sélénium gris pulvérisé. — Ce qui correspond à 4 fois la quantité nécessaire pour transformer une molécule de diazobenzène en une demi-molécule de séléniure de diphényle — avec 240 gr. de potasse pulvérisée. (A défaut de celle-ci, on peut employer la potasse en pastilles.)

Le mélange est chauffé à feu nu jusqu'à fusion complète. La température de fusion est située entre 140°-150°. On obtient ainsi une pâte de couleur rouge violacé foncé qu'on laisse refroidir jusqu'à ce que sa température descende entre 70°-80°. On la reprend par l'eau froide et on la malaxe; une partie du séléniure de potassium se dissout et on le fait passer avec la partie non dissoute dans un ballon de trois litres à deux tubulures latérales. La capsule est lavée plusieurs fois à l'eau. La solution ainsi obtenue, environ 250 cc., a une couleur rouge sang.

(*) La solution de polyséléniure de potassium est un liquide très irritant. Les taches de ce produit sur la main laissent précipiter du sélénium rouge après un certain temps. Par l'absorption cutanée, le sélénium cause une intoxication qui produit du purpura accompagné de démangeaisons; mais la guérison est facile.

3° Action du diazobenzène sur le sélénure de potassium.

Le ballon contenant le sélénure alcalin est muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome de 300 cc. contenant une partie du diazobenzène et d'un thermomètre de 150° à zéro relevé. L'appareil est placé dans un mélange réfrigérant (sel plus glace). Lorsque le thermomètre indique une température de 0 à + 2°, on laisse tomber goutte à goutte le diazobenzène en agitant fortement.

La réaction est instantanée; il y a un fort dégagement de chaleur. A chaque goutte de diazo tombée, on peut voir un dépôt de sélénium rouge et un fort dégagement gazeux. La température pendant toute la durée de l'opération peut varier entre — 2° et + 5°.

Lorsque la solution de diazo est complètement introduite, on agite encore un quart d'heure et on laisse reposer pendant une à deux heures de façon que le sélénium rouge précipité et la partie organométallique formée lors de l'opération se déposent sous forme de masse boueuse au fond du ballon.

Le liquide surnageant est essoré et extrait plusieurs fois à l'éther. La partie pâteuse est formée de sélénium et d'une huile rouge brun foncé ayant une forte odeur aromatique. Elle est essorée à son tour et lavée à l'éther d'une façon répétée. Le produit organique se dissout. A la fin, l'éther de lavage passe presque incolore.

Sur le plateau d'essoreuse reste le sélénium rouge que l'on purifie suivant la technique indiquée au paragraphe (7).

4° Obtention du diphénylsélénure et du diphényldisélénure.

Les solutions étherées ainsi obtenues sont réunies et de nouveau filtrées pour éliminer le peu de sélénium entraîné, et séchées sur du chlorure de calcium anhydre. Lors

du séchage, il se dépose sur les parois du flacon une très mince couche de sélénium rouge.

On chasse l'éther, d'abord à la pression ordinaire et puis sous vide. On obtient une huile rouge brun foncé qui, peu à peu, laisse apparaître quelques cristaux.

Une partie de ces cristaux séparée, cristallisée dans l'alcool et identifiée se montra être du diphényldiséléniure $F = 63^\circ$.

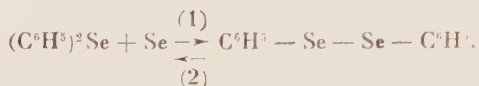
Maintenant, selon ce qu'on désire obtenir : du diphénylséléniure et du diphényldiséléniure ou seulement du diphénylséléniure on peut opérer d'après une des deux méthodes suivantes :

a) *Diphénylséléniure et diphényldiséléniure.* — L'huile de couleur rouge brun contenant les cristaux précédemment décrits est soumise à une distillation sous vide dans un ballon Vigreux. Lorsque la distillation commence, on voit le mercure du thermomètre placé dans les vapeurs s'élever à 172° - 174° sous une pression de 17 mm. A ce moment, une huile rouge clair distille; elle est constituée par du diphénylséléniure légèrement impur. Lorsqu'on a séparé 67,5 grammes de cette huile, on voit que la température commence à s'élever.

On sépare cette première partie et, en continuant la distillation, la température se fixe entre 205° et 208° . $P = 17$ mm./Hg.; il passe alors une huile rouge plus claire que la précédente et qui, par refroidissement à température ordinaire, cristallise. On obtient ainsi 54,5 grammes de ce produit.

Une seule cristallisation de ce corps dans l'alcool nous donne des cristaux jaune clair $F = 63^\circ$ après purification. C'est du diphényldiséléniure.

b) *Diphénylsélénium pur.* — Le disélénium de diphényle a été préparé par F. Krafft et R.-E. Lyons (15) par chauffage sous vide de diphénylsélénium (1. mol.) et de sélénium (1 atome) jusqu'à effervescence du liquide, pendant un à deux jours, conformément au sens (1) de la réaction :



Le produit de l'opération est rectifié sous pression de 15 mm./Hg. Jusqu'à 185° il passe du sélénium de diphényle puis la température monte pour se fixer entre 200° et 210°, la majeure partie du distillat passe entre 208° et 210°. Cette partie est composée essentiellement de disélénium de diphényle et, par le refroidissement, elle se prend en masse et forme des cristaux jaune orangé. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux d'un jaune pur F = 63°. Le rendement est de 35 %. Mais cette réaction est réversible et par la distillation du disélénium de diphényle à la pression ordinaire, on obtient du sélénium de diphényle et du sélénium. Sens (2) de la réaction précédente.

Donc si notre but est d'obtenir le sélénium de diphényle seulement, on peut profiter de cette propriété et dans la distillation précédente, lorsque le diphénylsélénium est séparé et que la température commence à s'élever, on casse le vide et on continue la distillation sous pression ordinaire. On obtient ainsi 40 gr. de diphénylsélénium légèrement coloré en rouge (à cause du sélénium entraîné). Une autre rectification fournit un produit très légèrement teinté en jaune. Le sélénium précipité lors de la décomposition reste au fond du rectificateur.

(15) B., 27 (1894), 1762.

**5° Propriétés du sélénure et du disélénure de diphényle
et quelques remarques sur ces deux composés.**

Le sélénure de diphényle décrit par Krafft et Vorster (*loc. cit.* 3) Krafft et Lyons (*loc cit.* 10) est une huile incolore. Mais dans certaines opérations, ces auteurs l'obtenaient légèrement coloré en rouge, mais une distillation sur poudre de cuivre le rendait incolore.

Cependant ce produit préparé par nous est légèrement coloré et nous n'avons pas pu, malgré plusieurs rectifications soignées, dont une sur cuivre, lui faire perdre une très légère pointe de jaune. (*)

Au fur et à mesure que le corps se purifie, le point d'ébullition sous la même pression s'abaisse et nous avons constaté que sous des pressions variant de 9 à 14 mm. ces points d'ébullition étaient un peu différents de ceux donnés par les auteurs cités.

P. E corrigés constatés
par nous.

P mm/Hg	E
9	147°
10	151
11	156
12	159
14	164
17	167,5
100	219
126	227

P. E indiqués par Krafft
et ses collaborateurs.

P mm/Hg	E
10	159
14	163
16	167
55	199
100	219
126	227

Le sélénure de diphényle est une huile soluble en toute proportion dans l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme, l'acétone et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool à froid et plus soluble à chaud. Krafft et Vorster indiquaient une miscibilité complète avec ce solvant.

(*) Par réduction de la diphénylsélinone on peut l'obtenir parfaitement incolore.

Le disélénium de diphényle a été préparé pour la première fois par C. Chabrie (*loc. cit.* 1). Comme les teneurs en C, H, Se de ce produit sont très voisines de celles du sélénophénol et d'autre part comme « il se combine à froid avec les sels de mercure en donnant un composé blanc à la façon du mercaptan » (16) cet auteur avait supposé que ce produit était du sélénophénol. Mais les travaux de Krafft et de ses collaborateurs (*loc. cit.* 4, 5), ont démontré que ce corps était du disélénium de diphényle.

Ce composé cristallisé de l'alcool se présente sous forme d'aiguilles d'un jaune pur $F = 63^{\circ}$ $E_{11} = 202^{\circ}$. Par distillation à la pression ordinaire, il se décompose en sélénium de diphényle et sélénium. Le disélénium de diphényle est très soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool à froid et plus soluble à chaud, insoluble dans l'eau et les alcalis. (Le sélénophénol est soluble dans les alcalis.)

Comme dans le cas du disulfure de diphényle, l'action de l'hydrogène naissant sur le disélénium cause une coupure de la molécule. Donc si à la solution alcoolique de ce produit, on ajoute du sodium en morceaux, on obtient du sélénophénol (17) suivant le schéma :



Le disélénium, sous l'action de l'acide nitrique $d = 1,4$ se transforme en acide phénylsélenieux (18) et, par l'action de l'eau de chlore, on obtient l'acide phénylsélenique (19).

6° Calculs des rendements

Nous avons vu que par distillation sous vide du produit de la réaction décrite, nous obtenons à partir de 93 grammes (1 mol.) d'aniline 67,5 grammes de sélénium de diphé-

(16) *Bull.* (3), 11 (1894), 1081.

(17) Krafft et Lyons, *B.*, 27 (1894), 1763.

(18) Krafft et Lyons, *B.*, 29 (1896), 427.

(19) Krafft et Stoecker, *B.*, 39 (1906), 334.

nyle et 54,5 grammes de diséléniure de diphényle et que la décomposition de ce dernier en sélénium et diphénylséléniure est presque quantitative.

Or, 93 grammes d'aniline peuvent donner naissance à 116 grammes (1/2 mol.) de diphénylséléniure ou à 156 gr. (1/2 mol.) de diphényldiséniure. Comme nous avons obtenu 67,5 du premier et 54,5 grammes du second, les rendements sont respectivement 58 % et 35 % des rendements théoriques. Ce qui fait un rendement total de 93 % environ.

Dans plusieurs opérations, effectuées chaque fois sur une molécule d'aniline, le rendement en diphénylséléniure a varié entre 55 % et 58 % et celui du diphényldiséniure entre 37 % et 34 %.

Dans un ensemble d'opérations portant sur environ 600 grammes d'aniline, le rendement en diphénylséléniure, obtenu tant directement que par la décomposition du diphényldiséniure, s'est élevé à 93,5 % du rendement théorique.

7° Traitement et récupération du sélénium en excès.

Nous avons vu que le sélénium rouge précipité lors de ces opérations est lavé plusieurs fois à l'éther pour enlever la presque totalité des produits organiques.

On le lave encore d'une façon répétée à l'eau pour éliminer une grande partie des sels minéraux qu'il retient. Puis on le sèche à l'étuve de 110° à 120°. Ce sélénium rouge passe à cette température à sa variété grise. Après séchage, on le lave de nouveau plusieurs fois à l'éther et à l'eau et, de cette façon, on enlève les dernières traces de produits organiques et minéraux. On le sèche de nouveau et on obtient ainsi 72-78 grammes de sélénium gris pulvérisé pur. Nous avons donc récupéré 60 à 65 % du sélénium mis en œuvre en excès.

Les eaux-mères restantes contiennent aussi du sélénium en combinaison avec la potasse. Donc, après extractions ré-

pétées de ces eaux à l'éther pour éliminer les produits organiques entraînés, on les acidifie avec un excès d'acide chlorhydrique du commerce. On chauffe le liquide acide au voisinage de l'ébullition et on fait barboter un courant rapide de gaz sulfureux. Le liquide limpide et clair devient trouble et rouge, et le sélénium rouge précipite. On fait passer le courant de gaz sulfureux jusqu'à ce que tout le sélénium précipite au fond du ballon, où il s'agglomère en devenant d'ailleurs gris, et jusqu'à ce que le liquide surnageant devienne de nouveau limpide et clair.

Onessore, le sélénium est lavé plusieurs fois à l'éther et à l'eau et séché à l'étuve. On obtient ainsi 23 à 25 grammes de sélénium pur, c'est-à-dire 20 à 21 % du sélénium en excès.

En tenant compte que, dans cette préparation, nous avons formé à côté du séléniure de diphényle, du diséléniure de diphényle, le reste du sélénium en excès a donc servi pour donner naissance à ce dernier corps et, par décomposition de celui-ci, on obtient 16 à 20 grammes de sélénium mélangé avec un peu de goudron restant au fond du rectificateur, ce qui nous fait environ 15 % de sélénium en excès.

Nous récupérons ainsi les 158 gr. de sélénium mis en œuvre.

40 gr.	ont servi à la préparation du diphénylséléniure.
75	précipitent lors de l'opération.
23	sont récupérés des eaux-mères.
18	précipitent lors de la décomposition du diséléniure.
156 gr.	total.

Remarques. — A. Schœller, dans sa méthode générale de préparation des dérivés aromatiques du sélénium, indique que la quantité de sélénium employée doit être double de la quantité théorique nécessaire à la formation du composé désiré.

Ainsi, à partir de 13,7 gr. (1/10 mol.) d'acide anthranilique et 16 gr. (2/10 atome) de sélénium, fondu avec 24 gr. de potasse, il obtenait 85 % d'o-o'-dicarboxyldiphényldisélniure et 15 % d'acide o-o'-dicarboxyldiphénylsélniure. 75 % de sélénium en excès précipitaient lors de la réaction et 25 % restaient dans les eaux-mères. On le récupérait en précipitant par de l'acide sulfureux.

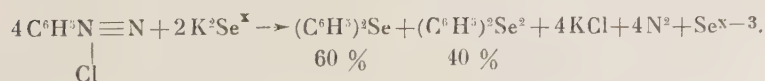
La même opération a été effectuée avec 9,3 gr. (1/10 mol.) d'aniline. Après les extractions à l'alcool cet auteur obtenait 80 % de sélniure de diphényle et le disélniure paraissait se former en petite quantité.

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, nous voyons que si les observations de cet auteur sont justes pour la formation de certains dérivés organiques sélniés, elles ne sont pourtant pas très concordantes avec nos résultats dans le cas de préparation du sélniure de diphényle.

En effet, nous avons vu que lors de l'action du diazo d'aniline (1 mol.) sur le polysélniure de potassium (préparé à partir de quatre fois la quantité de sélénium (160 gr.) nécessaire pour la formation du sélniure de diphényle) nous avons obtenu à côté du sélniure de diphényle une quantité proportionnellement considérable de disélniure (60 % du premier par rapport à 40 % du second).

D'autre part, des expériences effectuées avec la même quantité d'aniline (1 mol.), mais avec deux fois la quantité de sélénium nécessaire (80 gr.) au lieu de quatre fois, quantité utilisée dans l'expérience précédente, nous ont conduit au mélange de sélniure et de disélniure de diphényle dans un rapport 60/40 également, mais ces deux composés furent obtenus avec un rendement moitié du précédent.

Ainsi donc la véritable équation de cette réaction serait à notre avis :



Quant à l'excès de sélénium mis en œuvre, on a déjà vu que 60 à 65 % précipitent pendant l'opération, 23 à 25 % ont été récupérés des eaux-mères par passage de gaz sulfureux et 15 % ont servi à la formation du diséléniure et précipitent lors de la décomposition de ce composé.

Remarquons encore que si M. A. Schøeller n'a pas constaté la formation d'une relativement grosse quantité de diséléniure, c'est peut-être parce qu'il a effectué ses distillations à la pression ordinaire et que dans cette condition le diséléniure se transforme en monoséléniure de diphényle et en sélénium. Cependant les détails opératoires donnés par Schøeller ne nous permettent pas d'affirmer cette hypothèse.

Préparation du dibromure du diphénylséléniure.

Nous avons employé la méthode indiquée par F. Krafft et W. Vorster (*loc. cit.*, 3). Le séléniure de diphényle mis en solution étherée, fixe directement deux atomes de brome pour donner naissance au dibromure de diphénylséléniure.

Nous opérons donc de la façon suivante : 233 grammes (1 molécule) de séléniure de diphényle sont dissous dans 800 cc. d'éther anhydre ; la solution est mise dans un ballon de 2 litres à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre à zéro relevé et d'une ampoule à brome. On refroidit extérieurement.

Lorsque la température de la solution étherée est au voisinage de zéro degré, on fait tomber goutte à goutte 168 grammes (2,1 atomes) de brome. La fixation du brome sur le séléniure est instantanée ; on évite une élévation de température au-delà de $+ 2^{\circ}$ à $+ 3^{\circ}$. Le dibromure de diphénylséléniure, presque insoluble dans l'éther, précipite en une masse jaune orangé. Lorsque l'opération est terminée, on laisse reposer une demi-heure, puis on essore.

Le produit restant sur le filtre est lavé plusieurs fois à l'éther pour éliminer l'excès de brome employé.

Le dibromure de diphénylsélénium est séché sous vide (Il faut éviter le séchage à l'étuve.) $F = 144^{\circ}$ (corrigé). Le rendement de cette opération est presque quantitatif.

PROPRIÉTÉS : C'est un corps de couleur jaune orangé insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole 50° - 55° et l'eau, assez soluble dans le benzène froid et plus soluble à chaud. Soluble dans le sulfure de carbone et par évaporation lente de ce solvant, le dibromure cristallise en jolis petits cristaux de couleur rouge orangé.

Par action de l'alcool chaud, il se décompose partiellement en sélénium de diphényle, le brome très habilement fixé oxyde vraisemblablement l'alcool. Et par traitement aux alcalis on obtient de la diphénylsélinone.

Préparation de la diphénylsélinone.

Par l'action d'un excès de soude à 15% le dibromure de diphénylsélénium se transforme en diphénylsélinone (*loc. cit.*, 3).

Donc 393 grammes (1 molécule) de dibromure de diphénylsélénium sont mis dans une capsule de porcelaine, on verse peu à peu de la soude à 15% en malaxant continuellement. Comme il se produit un échauffement de la masse, on refroidit la capsule extérieurement par de l'eau glacée.

Le dérivé dibromé se ramollit pour prendre l'aspect d'une pâte. Puis il apparaît de gros granules d'un blanc sale. Lorsqu'on a versé un excès de 20% de soude, on chauffe le mélange très doucement, vers 50° - 60° , sur un bain-marie.

On laisse refroidir et après un temps de repos on essore. Le produit resté sur le filtre fond à 74° . C'est de la diphénylsélinone, souillée de soude. Un seul lavage à l'eau enlève une partie de la soude. Pour purifier la sélinone on la re-

prend par le benzène chaud, on décante et filtre pour éliminer la soude entraînée.

Plusieurs cristallisations dans le benzène et filtrations ultérieures sont nécessaires pour obtenir une diphénylséléninone pure et blanche fondant à 114° et exempte de toute trace de soude.

Quelques fois une légère coloration rosâtre souille notre produit. Pour l'éliminer, il suffit de le laver une seule fois à l'éther. Notre produit est alors complètement blanc.

PROPRIÉTÉS : c'est un corps blanc fondant à 114° (corrigé) insoluble dans l'éther, et l'éther de pétrole 40°-45°. Assez soluble dans le benzène froid et plus soluble à chaud, ainsi que dans l'eau.

La diphénylséléninone a été décrite par Krafft et Vorster comme un corps hygroscopique, formant l'hydrate :



par absorption de l'humidité de l'air.

Mais le produit purifié par nous, même après un long séjour à l'air, reste inaltéré et le point de fusion reste constant à 114°.

Par action de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique sur la séléninone, on obtient le dichlorure et le dibromure de séléniure de diphényle.

CONCLUSION DU CHAPITRE PREMIER.

Dans ce chapitre nous avons obtenu les résultats suivants :

I. — Par action de l'oxychlorure de sélénium sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre, nous avons obtenu principalement du chlorobenzène, du sélénium, du séléniure de diphényle, du diséléniure de diphényle et *le dichlorure de diphénylséléniure.*

Nous avons ainsi démontré, avec Krafft et ses collaborateurs, que l'obtention de la diphénylséléninone par cette voie, à cause des propriétés basiques de ce dernier corps, n'est pas possible.

Par une méthode analogue, la diphénylsulfinone se prépare, au contraire, avec un rendement de 95%.

II. — Dans la préparation du séléniure de diphényle par l'action du diazobenzène sur le polyséléniure de potassium nous avons constaté que :

a) Le séléniure de diphényle se forme à côté du diséléniure de diphényle avec des rendements respectifs de 60% et de 40%. A. Schöeller avait obtenu exclusivement du diphénylséléniure ;

b) Nous avons amélioré le rendement du séléniure de diphényle : 93% au lieu de 80% et 72% obtenus par l'auteur précédent et par Leicester et Bergstrom (20) ;

c) Nous avons donné le bilan exact de la réaction.

III. — Nous avons fait quelques observations sur la préparation et les propriétés des différents produits cités, vérifié et corrigé certains de leurs points de fusion et d'ébullition.

(20) *Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 3589.

CHAPITRE II

Action de l'amidure de sodium sur la diphénylséléninone

Cyclisation de la diphénylséléninone.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de trois litres à deux tubulures latérales, muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre à zéro relevé, on dissout 249 grammes (une molécule) de diphénylséléninone pure et sèche dans 600 grammes de benzène anhydre. Le ballon est chauffé ensuite dans un bain d'huile jusqu'à l'ébullition du solvant. On ajoute alors en six fois et à une heure d'intervalle entre deux additions 250 grammes d'amidure de sodium, en maintenant la masse réactionnelle toujours en ébullition et en agitant fortement.

Au fur et à mesure que l'amidure est ajouté et qu'il réagit on voit le contenu du ballon, d'abord incolore et clair, se colorer en rouge brun pour devenir vers la fin de l'opération rouge brun foncé. Le mélange est alors boueux et pendant toute la durée de l'opération il se dégage une grande quantité d'ammoniac.

Après huit heures de chauffage, on arrête l'agitation, on laisse déposer la partie solide et boueuse, on essore à chaud le produit de la réaction sur une essoreuse recouverte d'une toile mercerisée et d'une épaisse couche de coton de verre.

On lave le résidu très soigneusement plusieurs fois au benzène chaud jusqu'à ce que le filtrat passe clair et presque incolore.

Nous obtenons ainsi :

- 1° Un extrait benzénique de couleur rouge brun ;
- 2° Une masse d'amidure de sodium ayant un aspect gris jaunâtre restant sur le plateau d'essoreuse.

Nous les traitons comme suit :

1° Extrait benzénique. — Cette solution est de nouveau filtrée puis reprise par 20 à 25 cc. d'eau pour détruire et enlever les dernières traces d'amidure entraîné.

Le liquide sodique ainsi obtenu est décanté, il renferme quelques cristaux blancs à odeur de diphényle. (Ces cristaux ont été séparés et, après recristallisation dans l'alcool et purification, identifiés effectivement avec le diphényle.)

L'extrait benzénique, débarrassé ainsi des dernières traces d'amidure, est distillé au bain-marie, à la pression atmosphérique. Après avoir chassé la totalité du solvant, nous obtenons une huile rouge brun foncé, ayant une forte odeur aromatique et sélénée, sentant également le diphényle, du poids de 174 grammes.

Par refroidissement, cette huile commence à cristalliser et devient une masse pâteuse.

Cette masse est essorée et lavée à l'éther jusqu'à ce que le filtrat passe clair et incolore. Nous obtenons ainsi :

a) Sur le plateau d'essoreuse, des cristaux d'un blanc grisâtre insolubles dans l'éther et du poids de 50 grammes. Deux à trois cristallisations de ce produit dans le benzène nous conduisent à un corps blanc fondant à 113°-114°. C'est de la diphénylscléninone, on obtient ainsi 45 grammes de ce corps bon à être mis en œuvre dans une nouvelle opération.

b) Un filtrat éthéré rouge-brun. Nous chassons la totalité du solvant sous vide et obtenons 123 grammes d'une

huile rouge-brun foncé, visqueuse, comme celle provenant de l'extrait benzénique, cristallisant lentement et difficilement en donnant une masse pâteuse ayant aussi une forte odeur sélénée et diphénylée. *La purification de ces cristaux nous a paru difficile par essorage et cristallisation dans un solvant*; tout notre produit est alors soumis à une distillation fractionnée sous vide. Nous opérons sous 13 mm/Hg.

Les premières gouttes du distillat commencent à passer vers 125°.

1° Entre 125° et 127° s'écoulent 2 à 3 gouttes d'huile à odeur de carbylamine.

2° Entre 130° et 133°, on isole une huile légèrement jaunâtre qui cristallise après la distillation (20 grammes). Puis la température monte assez rapidement à 145° et dans l'intervalle de température 145°-155°, on distille quelques gouttes d'une huile jaune-rouge qui se refuse à cristalliser. Une plus grosse quantité d'huile de même aspect passe entre 159° et 163° et lorsque environ 40 grammes de ce produit sont séparés, la température commence à monter de nouveau et nous arrêtons la 3^e portion de distillation à 165°.

Nous continuons et une huile rouge clair distille dans l'intervalle de température 165°-177° sans arrêt à un point fixe. Nous séparons 20 grammes de cette huile qui constitue la quatrième portion de la distillation.

La cinquième portion est une huile également rouge clair qui distille dans l'intervalle de 177°-182° et qui laisse apparaître par refroidissement quelques cristaux blancs. Le poids total est de 3 grammes.

Mais une assez grosse quantité d'une huile rouge clair est isolée entre 182° et 192°. Cette huile cristallise spontanément après la distillation. Nous arrêtons la sixième portion du distillat à 205° et on obtient 18 grammes de cristaux blancs imbibés d'une toute petite quantité d'huile rouge.

A partir de 205° la température monte rapidement, une huile rouge brun foncé et visqueuse distille entre 205° et 270° avec un petit palier vers 250° (7 grammes).

Nous arrêtons la distillation à 270°, température à laquelle le produit restant dans le ballon se décompose avec dégagement de vapeurs de sélénium.

Le résidu fondu est coulé sur une plaque en porcelaine émaillée ; par le refroidissement il se solidifie en masse, de couleur brun noir (poids 12 grammes).

Résumons notre distillation fractionnée. Pression = 13 mm/Hg.

Por- tion	Distille entre	Poids en grammes	Caracteristiques et aspect
1 ^o	125-127°	2 à 3 gout.	huile à odeur de carbylamine.
2 ^o	130-133	20 gr.	corps cristallisé blanc.
3 ^o	145-163	42	huile rouge clair avec palier vers 160-162°.
4 ^o	165-177	20	huile rouge clair.
5 ^o	177-182	3	mélange d'huile rouge avec quelques cristaux
6 ^o	182-205	18	huile rouge qui cristallise après la distillation.
7 ^o	205-270	7	huile rouge très visqueuse.
8 ^o	Résidu	12	
Total. . .		122 gr.	

Traitement et purification de ces diverses portions.

Comme nous avons obtenu seulement une très petite quantité d'huile à odeur de carbylamine nous n'avons pas pu la purifier et l'analyser.

La deuxième portion, reprise par l'alcool chaud et recristallisée, nous donne des cristaux blancs en paillettes, à odeur très marquée de diphényle avec les mêmes propriétés et le même point de fusion (71°) que ce produit. Les pertes par cristallisation sont négligeables et nous obtenons 18 grammes de diphényle pur.

La troisième portion est soumise à une nouvelle distillation sous vide ($P = 13$ mm/Hg). La distillation commence

vers 130°. De 130° à 137° nous obtenons 3 grammes de diphényle et de 137° à 145° quelques gouttes d'huile mélangée avec de rares cristaux. La température monte alors pour se fixer à 162°. A ce moment une grosse quantité d'huile rouge clair ayant le même aspect que le diphénylsélénure distille. Vers la fin de la distillation de cette portion, c'est-à-dire lorsque la température commence à s'élever, on ajoute la portion 4, et on continue à distiller. On isole ainsi 57 grammes d'huile décrite ci-dessus. Nous remarquons qu'elle a les mêmes propriétés et points d'ébullition que le diphénylsélénure. Et en effet, par action du brome sur une solution éthérée de ce produit, nous obtenons un dibromure fondant à 144° et l'action de l'alcali sur ce dérivé dibromé nous conduit à la diphénylséléninone $F = 114^\circ$.

Nous avons arrêté notre distillation à 166°. Nous ajoutons maintenant la cinquième portion et continuons à chauffer. La température monte rapidement à 180°, il passe encore quelques gouttes d'huile avant cette température et de 180° à 195° nous récupérons 4 grammes d'une huile qui se solidifie après la distillation. A partir de 205° on cesse la distillation.

Ces quatre grammes de produit sont ajoutés au corps passant presque dans le même intervalle de température (portion 6) et nous reprenons le tout par l'alcool chaud. Après cristallisation, nous obtenons des prismes légèrement jaunâtres $F = 73^\circ 5$, et deux autres cristallisations dans l'alcool nous conduisent à un corps blanc fondant à $74^\circ 5$, 75° (corrigé) (si on chauffe rapidement $F = 75^\circ$). On isole ainsi 20 grammes de ce produit pur. L'analyse de C. H. et Se nous donne :

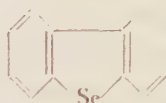
Poids du corps	CO ² trouvé	H ² O trouvée	C %	H %
0,1541	0,3511	0.0478	62.14	3,42

Dosage de Se : Poids de subst. : 0,1994 Se trouvé 0,0675 Se % 33,9.

En calculant le pourcentage de C. H. et Se pour le diphenylènesélénium, corps analogue au diphenylènesulfure :



Diphenylènesélénium.



Diphenylènesulfure.

Nous trouvons : C % = 62,28 H % = 3,46 Se % = 34,2.

Donc le dosage des éléments de la substance trouvée nous indique une formule brute de $C^{12}H^8Se$ et nous établirons par la suite qu'elle a une constitution moléculaire analogue à celle du diphenylènesulfure.

Nous concluons donc que le corps préparé par nous est bien le diphenylènesélénium.

La septième partie est reprise par l'éther anhydre et filtrée. Sur le filtre il reste une couche mince de sélénium libre rouge. Le filtrat étheré est ajouté au résidu de la distillation précédente (6^e portion). On chasse l'éther et on rectifie sous vide de 13 mm/Hg. Une goutte d'huile passe à 160°. Entre 180° et 190° on sépare un gramme de corps cristallisé identifié par la suite comme diphenylènesélénium et la température monte rapidement pour se fixer à 250°. A ce moment, on isole une huile très visqueuse, de couleur rouge brun foncé, qui laisse apparaître après plusieurs jours quelques petits cristaux et alors elle prend l'aspect d'une marmelade. Cette huile est filtrée sur un entonnoir en pâte de verre, les cristaux sont lavés à l'éther (ils ne sont pas très solubles dans ce solvant), séchés et pesés $P = 0,1$ gr., $F = 183^\circ$. Nous n'avons pas pu l'analyser.

Le filtrat étheré est débarrassé de son solvant et distillé. On obtient une huile ayant même aspect que l'huile mère, $E_{13} = 248^\circ$. La présence de sélénium dans cette

huile nous a été décelée par la couleur bleue de la flamme.
Le dosage de C. H. donne :

Poids de subst.	H ² O trouvée	CO ² trouvé	H %	C %
0,1522	0,0652	0,3926	4,76	70,35

Cette huile, après un mois de repos, laisse apparaître de nouveau quelques cristaux blancs.

Le résidu de la distillation (portion 8) est pulvérisé et séché dans un siccateur à acide sulfurique. On obtient ainsi une poudre de couleur brun-noir fondant entre 110°-145°. Le dosage du sélénium a été effectué sur ce produit :

Poids de subst.	Se trouvé	Se %
0,2136	0,0811	37,96

CONCLUSION DU CHAPITRE DEUXIÈME.

En résumé, par action de l'amidure de sodium sur la diphénylséléninone, en milieu benzénique, à la température de 84°, nous obtenons une solution benzénique de corps organiques et des produits insolubles dans ce solvant.

De la solution benzénique nous isolons les principaux produits suivants :

Nom	Poids	Correspondant à la séléninone
Diphénylséléninone non attaquée	45 gr.	45 gr.
Diphénylséléniure	57	61
Diphényle	22	35,7
Diphénylséléninone	23	24
Produit non identifié	7	—
Résidu à 38 % de sélénium . .	12	14,2
Totaux	164	179,9

De 249 grammes de diphénylséléninone mise en œuvre, nous retrouvons environ 180 grammes.

La quantité manquante (70 gr. environ) doit être recherchée dans le résidu solide insoluble dans le benzène.

Cette étude fera l'objet du prochain chapitre.

APPENDICE

Dosage de C. H. Se

I. — Dosage de C. H.

Dans le dosage du carbone et de l'hydrogène des produits sélénisés, par la méthode habituelle (combustion de substance sur une grille à gaz ou électrique) nous nous sommes heurtés à une difficulté d'ailleurs signalée par d'autres chercheurs (1) (2). En effet, l'anhydride sélénieux formé lors de la combustion de substance n'est pas entièrement absorbé par l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb, et comme il se sublime vers 200°-240°, il se condense donc en partie dans le tube à eau.

En modifiant un peu l'appareil de combustion employé par Marek (3) nous sommes arrivés à condenser l'anhydride sélénieux entre le four chauffé au rouge (F₂) et celui porté à 210° (F₃).

Grille à analyse. — Elle est constituée par un four mobile F₁ de 12 cm. de long se déplaçant sur deux tiges métalliques et par deux fours fixes F₂ et F₃, chacun de 10 cm. de long et fixés à une distance de 3 cm. l'un de l'autre (fig. 2).

(1) C. Chabrié, *A. Ch.* (6), 20 (1890), 270.

(2) Taboury, *A. Ch.* (8), 15 (1906), 53.

(3) Marek, *Bull.*, 41 (1927), 765.

F_1 est constitué par un enroulement sur un tube de fer de 3 cm. de diamètre extérieur isolé par 4-5 couches de papier d'amiante. Il a une résistance de $60\ \Omega$ et est relié à un interrupteur C . Nous pouvons faire varier la température de ce four de 150° au rouge grâce à un rhéostat R_1 de $200\ \Omega$ (fig. 1).

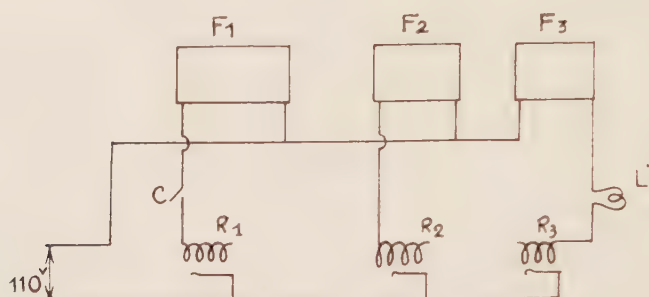


Fig. 1

Les fours F_2 et F_3 sont constitués par des enroulements sur tubes de porcelaine de 3 cm. de diamètre extérieur. Ils ont chacun une résistance de $42\ \Omega$. F_2 est relié au rhéostat R_2 de $35\ \Omega$; ce four peut être porté facilement au rouge. F_3 est en communication avec un rhéostat R_3 de $35\ \Omega$ et

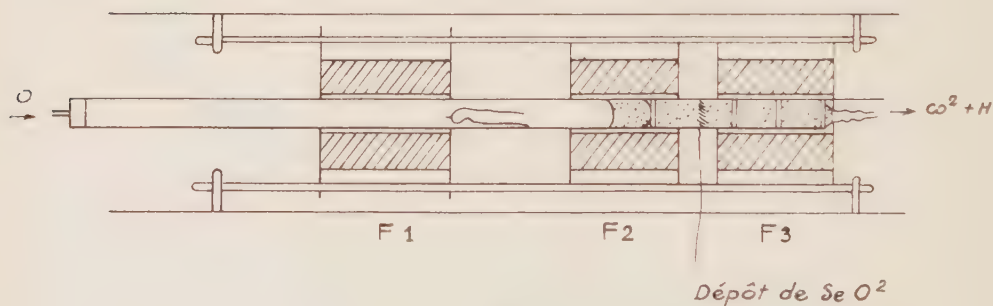


Fig. 2.

une lampe L de 50 bougies à filament de charbon, l'ensemble des résistances R_3 et L est de $100\ \Omega$ environ. Grâce à ce dispositif, nous pouvons chauffer le four F_3 de 160° à 240° .

Les trois fours F_1 , F_2 et F_3 sont alimentés par un courant de 110 volts et montés en dérivation (fig. 1).

Les fours sont construits de la façon suivante : nous enroulons sur le tube de porcelaine ou de fer isolé le fil résistant (RNC, uranus, de résistance 11 ohms au mètre) et nous le fixons à un centimètre de chacune des extrémités par de solides ligatures en gros fil de nichrome. Nous recouvrons le tout d'une pâte obtenue en délayant de la poudre d'alundum avec quelques gouttes d'eau, nous desséchons à l'étuve, et ensuite nous calorifugeons soigneusement.

Tube à combustion. — Constitué par un tube de quartz de 55 cm. de long et de 2,2 cm. de diamètre et étiré à l'une de ses extrémités.

En partant de l'extrémité étirée, le chargement est constitué de la façon suivante : amiante, chromate de plomb mélangé avec de l'oxyde de cuivre longueur 3 cm. 5, amiante, bioxyde de plomb (Long. 3 cm. 2), amiante, oxyde de cuivre (long. 6 cm. 8), amiante, amiante platinée (long. 5 cm.), délimitée par deux disques perforés en platine.

La partie constituée par le chromate de plomb et le bioxyde de plomb est chauffée à 210° .

L'amiante platinée et une partie (1,5 cm.) de l'oxyde de cuivre sont chauffés au rouge.

Tubes absorbeurs. — Nous employons les mêmes tubes absorbeurs que dans le dosage habituel de C. H.

Conduite de la combustion. — Nous pesons 0,15 gr. à 0,2 gr. de substance dans une nacelle identique à celle proposée par Marek. Nous plaçons la partie avant de la nacelle à 2,5 cm. de l'extrémité de F_2 . Le four F_2 étant chauffé

préalablement au rouge et F_3 à 210° . Nous réglons la combustion en chauffant et en déplaçant progressivement le four F_1 .

La substance brûle et l'anhydride sélénieux formé se sublime et cristallise en cristaux blancs sur la paroi du tube de quartz entre les fours F_2 et F_3 à une distance de 1,5 cm. en avant de ce dernier. L'eau et l'anhydride carbonique formés se dégagent et sont absorbés par leurs absorbeurs respectifs.

Nous empêchons ainsi la sublimation et le dépôt partiel de l'anhydride sélénieux dans l'absorbeur à eau.

II. — Dosage de sélénium.

La combustion des substances séléniées par l'acide nitrique fumant, dans un tube scellé (méthode de Carius) a été souvent employée pour le dosage du sélénium dans les composés organoséléniés (4-5). Michaelis et Röhmer (6) reprennent le produit de la combustion par un excès d'acide chlorhydrique et chauffent à reflux pour éliminer l'acide nitrique ; puis ils précipitent le sélénium de la solution restante par le bisulfite de soude. Lyons et Shinn (7) éliminent l'acide nitrique en chauffant le produit de la combustion additionné de nitrate d'argent ou de zinc, jusqu'à sec. L'addition de l'un de ces deux produits empêche une perte possible de l'acide sélénieux lors de l'évaporation. Le produit restant est repris par l'acide chlorhydrique dilué et le sélénium est précipité par le sulfite de soude ou titré par le

(4) C. Chabrié, *A. Ch.* (6), 20 (1890), 271.

(5) Taboury, *A. Ch.* (8), 15 (1906), 54.

(6) *B.*, 30 (1897), 2827.

(7) *Am. Ch. Soc.*, 24 (1902), 1087.

thiosulfate. Frerichs (8), après la combustion, transforme le sélénium en sélénite d'argent puis l'argent est titré volumétriquement. Becker et Meyer (9) pèsent le sélénite d'argent précipité. Wrede (10) brûle la substance dans un courant d'oxygène, en présence de platine comme catalyseur, et titre l'acide sélénieux formé par la soude 1/100 N.

Mais récemment, Shaw et Reid (11), en s'inspirant du principe de dosage des halogènes par la combustion de la substance avec le peroxyde de sodium ont trouvé et mis au point une méthode simple et rapide de dosage du sélénium dans les composés organiques.

Quoique d'une pratique un peu délicate, cette méthode a donné de bons résultats à ces auteurs et nous l'avons employée également avec succès.

Mode opératoire. — Dans un petit creuset de fer de 40 cc. muni d'un couvercle percé d'un trou central on mélange intimement 0,2 à 0,4 gr. de substance avec 0,4 gr. de sucre, 0,2 gr. de nitrate de potassium et 14 gr. de peroxyde de sodium. Le mélange est recouvert par une mince couche de peroxyde de sodium. La combustion se fait d'après la méthode habituelle. La masse fondue est dissoute dans l'eau et la solution chauffée à l'ébullition pour détruire l'eau oxygénée, puis refroidie, acidifiée par de l'acide chlorhydrique, filtrée, et diluée à 350 cc. Le sélénium dans cette solution est sous forme d'acide sélénique; on peut le précipiter soit par l'anhydride sulfureux, soit par l'iodure de potassium.

Précipitation par l'anhydride sulfureux. — Nous avons préféré cette méthode, car comme les auteurs l'indiquent, elle a l'avantage d'être plus rapide et donne une précipita-

(8) *Arch. Pharm.*, 240 (1902), 656.

(9) *B.*, 37 (1904), 255.

(10) *Z. Physiol. Chem.*, 109 (1920), 272.

(11) E.-H. Shaw et E.-E. Reid, *Am. Chem. Soc.*, 49 (1927), 2330.

tion complète de sélénium ; mais cependant il y a possibilité d'erreur par formation de monochlorure de sélénium, volatil à chaud. Cette perte peut être réduite en diminuant le temps de chauffage, en employant un excès d'acide chlorhydrique et par le passage d'un courant rapide de gaz sulfureux (12).

Donc à 350 cc. de la solution obtenue précédemment, on ajoute 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré, la solution est recouverte d'un verre de montre et chauffée jusqu'au voisinage du point d'ébullition. On fait alors barboter un courant rapide de gaz sulfureux dans cette solution chaude. Le liquide devient rouge, se trouble et le sélénium précipite. On arrête le passage de gaz sulfureux lorsque le sélénium précipité est coagulé au fond du vase et que le liquide surnageant est devenu de nouveau limpide et clair.

Le verre de montre est rincé et on ajoute encore 200 cc. d'eau à la solution mère. Le sélénium précipité est filtré sur un creuset de Schott, le Bêcher est lavé et rincé à l'alcool pour enlever les traces de sélénium adhérent, le précipité est lavé également à l'alcool, puis d'une façon répétée à l'eau. Enfin le creuset est séché dans une étuve, à 110°-120°, et pesé.

(12) V. Hovorka, *Col. Tr. Chim. de Tchéc.* (mars 1935), p. 125, indique qu'en ajoutant de l'acétone à la solution contenant l'acide sélénique, on augmente la solubilité de l'anhydride sulfureux. Par la suite, on peut précipiter le sélénium à froid et, de cette façon, éviter des pertes.

CHAPITRE III

Etude des produits donnant des combinaisons avec l'amidure de sodium et insolubles dans le benzène

1° Hydrolyse.

Le résidu solide, constitué par l'amidure de sodium non attaqué et par des produits insolubles dans le benzène bouillant, est projeté par petites portions sur de la glace pilée. Cette hydrolyse très vive au début se fait dans un ballon de 3 litres à long col. Après chaque projection on agite fortement, il y a un fort dégagement de chaleur et d'ammoniac, et on attend que la destruction de l'amidure soit totale. Si on accélère la projection de la substance on peut avoir de longues flammes, qui peuvent sortir du col du ballon. Au début de l'opération, on prend soin de laisser subsister dans la solution quelques morceaux de glace.

La violence de cette hydrolyse s'atténue vers la fin, au fur et à mesure que la concentration en soude devient plus grande.

Nous obtenons ainsi 1,5 litre d'une solution fortement alcaline, colorée en brun foncé. Quelques résines adhèrent aux parois du ballon.

2° Traitement de la solution alcaline obtenue par hydrolyse.

A) — EXTRACTION DES PRODUITS BASIQUES ET NEUTRES.

La solution alcaline précédente est essorée sur une toile mercerisée pour enlever le peu de coton de verre entraîné. Ensuite elle est soumise, ainsi que les goudrons adhérents, à des extractions répétées à l'éther. On extrait ainsi les produits basiques et neutres solubles dans ce solvant. Nous décantons la couche aqueuse et traitons la solution étherée par une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Les produits basiques donnent des sels avec cet acide et les produits neutres restent sans action.

Nous obtenons ainsi :

- 1° une solution aqueuse alcaline mère,
- 2° une solution étherée contenant les produits neutres,
- 3° une solution acide renfermant les produits basiques.

B) — RECHERCHE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS NEUTRES ET BASIQUES.

a) *Produits neutres.* — La solution étherée est évaporée et il reste 4 grammes d'une huile colorée en rouge brun, visqueuse. Cette huile, distillée sous 13 mm/Hg, passe à 155°-160°. Ce point d'ébullition est voisin de celui du diphenylsélénium. Or, de ce produit, nous obtenons effectivement un dibromure fondant à 144° et une séléninone $F = 114^\circ$.

b) *Produits basiques.* — La solution chlorhydrique contenant de gros flocons légers, de couleur bleu vert, est neutralisée de nouveau par NaOH à 10% et filtrée. Sur le filtre il reste des traces de goudron sélénié (0,3 à 0,4 gr.).

Le filtrat est lavé plusieurs fois à l'éther. La solution étherée est débarrassée de son solvant par évaporation sous

vide. Il reste au fond du ballon 4 grammes d'une huile rouge brun, et quelques gouttelettes d'eau. Par une distillation de ce produit sous 14 mm/Hg. l'eau est chassée vers 35° et une huile claire distille vers 100°. Les 3 à 4 gouttes d'huile ainsi obtenue donnent une combinaison avec l'acide chlorhydrique et se diazotent. La solution diazotée est copulée avec du Naphtol AS sur tissu foulardé. Il se produit une teinte rose tout à fait analogue à celle que donne l'aniline elle-même.

Par extractions répétées de la solution mère alcaline à l'éther et un traitement analogue et soigné, nous n'avons pas pu obtenir une plus grande quantité de cette huile. Le point d'ébullition et les propriétés de ce corps ressemblent à celles de l'aniline.

La solution aqueuse restante, acidifiée, était complètement exempte de ce produit diazotable, car en ajoutant une goutte de nitrite de soude et en faisant une touche au papier iodo-amidonné, on a un bleuissement immédiat de ce papier.

c) *Extraction des produits acides.* — La solution aqueuse alcaline mère après extraction à l'éther est acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 10-15%. Il précipite encore un goudron, nous essorons et nous avons donc :

- a) Un produit goudronneux 0,5 gr., non identifié ;
- b) Un filtrat à odeur de phénol.

Ce filtrat est ensuite extrait plusieurs fois à l'éther. Nous décantons et traitons la solution étherée tout d'abord par du carbonate de soude à 10 p. 100 jusqu'à ce que les extractions au carbonate de soude acidifiées par de l'acide chlorhydrique restent complètement limpides. Nous pensons ainsi séparer les acides forts. La solution carbonatique est mise de côté.

Nous traitons ensuite la solution étherée par de la soude à 10% afin d'isoler les acides faibles. La solution sodique est décantée et de ces différentes opérations nous obtenons :

- 1° Une solution éthérée exempte de produits acides ;
- 2° Une solution carbonatique contenant les acides forts ;
- 3° Un extrait sodique renfermant les produits acides faibles ;
- 4° Un liquide mère acide, débarrassé de ses produits neutres, basiques et acides, solubles dans l'éther.

Nous traitons ces différentes parties de la façon suivante.

I. — La solution éthérée.

Cette solution est débarrassée de son solvant. Il reste 3 grammes d'une huile très visqueuse, colorée en rouge brun foncé ; elle contient du sélénium, les essais de cristallisations de ce produit dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole ne nous ont rien donné.

II. — L'extrait carbonatique.

Cette solution est acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 10%. Nous n'obtenons aucun précipité, même après quelques jours de repos (1).

Nous extrayons alors cette solution acide plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée évaporée nous donne 0,5 gr. d'une huile rouge brun à odeur phénolique. En faisant le dérivé benzoylé de cette huile, nous trouvons de très jolis cristaux blancs de benzoate de phényle $F = 69^\circ$. Donc nous avons des traces de phénol. La présence de ce produit dans l'extrait carbonatique est due vraisemblablement à l'hydrolyse du carbonate de sodium.

(1) Contrairement à ceci, MM. Courtot et Nicolas ont remarqué dans un traitement analogue des eaux d'hydrolyse du résidu solide dans la préparation de diphénylènesulfure, la précipitation de certains cristaux qui étaient de l'acide phénylsulfonique (2).

(2) MM. C. Courtot, M. Chaix et L. Nicolas, *C. R.*, 194 (1932), 1660, et Nicolas, thèse d'université, Nancy 1928.

III. — Solution sodique.

La solution sodique renfermant les acides faibles est également traitée par de l'acide chlorhydrique à 10%, puis extraite à l'éther. De la solution étherée nous récupérons 3 gr. d'une huile phénolique impure. Nous mettons le phénol en évidence par son benzoate $F = 69^{\circ}$.

IV. — Eau-mère acide.

Les petites quantités de goudron, de diphénylsélénium, de phénol, les traces d'aniline obtenues dans ces divers traitements effectués sur les eaux d'hydrolyse, n'expliquent pas la grosse perte de 70 gr. environ de diphénylsélinone.

Il ne nous reste qu'à faire des recherches sur l'eau-mère inscrite au N° 4 de la page précédente. Nous partageons donc les 3.600 cc., volume total de cette eau, en six parties égales et traitons de la façon suivante :

1° Nous avons tout d'abord pensé que peut-être la destruction de notre produit organique se fait aux dépens de la formation d'un dérivé minéral du sélénium. Donc le premier point à vérifier était de détecter la présence du sélénium dans cette eau acide.

Pour cela, à 600 cc. de cette eau, nous ajoutons un gros excès d'acide chlorhydrique concentré du commerce (240 cc.) et chauffons jusqu'au voisinage de l'ébullition. Nous faisons barboter dans la solution chaude un courant rapide d'anhydride sulfureux, afin de précipiter le sélénium de son composé minéral. Nous remarquons que le liquide limpide et clair devient tout de suite trouble et rouge. On arrête le courant de gaz sulfureux lorsque la solution est devenue de nouveau limpide et claire. A ce moment on voit un dépôt de sélénium gris mélangé à quelques gouttes d'huile rouge brun foncé. Par refroidissement du liquide, cette huile se

solidifie. Nous essorons et obtenons un filtrat clair et une masse solide noire violacée reste sur le filtre (3 gr.).

Cette masse solide est reprise par l'éther et filtrée. On sépare ainsi 0,3 gr. de sélénium gris et la solution étherée, évaporée, laisse déposer un corps jaune. Après 3 à 4 cristallisations de ce produit, dans l'alcool, et filtration, on obtient de très jolis cristaux jaunes de diphényldiséléniure $F = 63^{\circ}$.

Nous mettons ainsi en évidence la présence d'un corps organique soluble dans l'eau, insoluble dans le benzène et l'éther et qui se décompose en diphényldiséléniure et sélénium sous l'action du gaz sulfureux.

2° Nous avons pensé ensuite que, dans ces différents traitements et hydrolyses, il s'était peut-être formé des produits du genre des sélénoniums $(R)^3\text{Se OH}$ ou $(R)^3\text{Se Cl}$ solubles dans l'eau. (Corps correspondant aux thioniums.)

Pour atteindre un tel produit organique, nous traitons une deuxième portion des eaux-mères comme suit :

600 cc. d'eau-mère acide sont neutralisés exactement par de la soude à 10%. On évapore lentement au bain-marie, jusqu'à sec. Il se dépose un sel complètement blanc (87 gr.). Par combustion, sur la pointe d'un couteau, d'un échantillon de ce sel, on voit tout d'abord brûler un corps organique avec la flamme bleue caractéristique du sélénium puis a lieu un dégagement de fumées blanches certainement dues à la décomposition de chlorhydrate d'ammoniac. Il reste enfin un résidu minéral.

Tout le sel blanc résultant de l'évaporation a été traité par l'acétone chaude. (Les sélénoniums (3) ainsi que les thioniums cristallisent facilement dans ce solvant (4-5).) La solution acétonique évaporée, laisse déposer une huile rouge

(3) Leicester et Bergstrom, *Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 3590.

(4) C. Courtot et P. Chiffert, *C. R.*, 194 (1932), 986.

(5) C. Courtot et T.-Y. Tung, *C. R.*, 197 (1933), 1227.

mélangée de sélénium précipité. Cette huile (3 gr.) est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et le benzène et peu soluble dans l'éther de pétrole 40°-45°. Elle a une odeur très désagréable et pénétrante.

On reprend cette huile par de l'éther anhydre dans lequel elle se dissout très facilement et on filtre. Sur le filtre, il se dépose des traces de sélénium et la solution éthérée évaporée lentement à l'air laisse déposer à nouveau l'huile rouge accompagnée toujours de son odeur pénétrante. Après plusieurs jours d'exposition à l'air, cette huile devient visqueuse. Des essais d'extraction de ce produit à l'éther de pétrole 40°-45° ne nous donnent pas un corps pur et propre, mais des cristallisations répétées dans l'alcool de ce produit visqueux nous conduisent à une toute petite quantité (0,3 gr.) de diséléniure de diphényle $F = 63^\circ$.

Le produit organique et sélénié soluble dans l'eau-mère se décompose donc également par ce traitement.

3° Pour voir si la formation de cette huile est due soit à l'effet de la chaleur, soit à l'action de l'acétone sur les eaux-mères, nous opérons ainsi :

A 600 cc. d'eau-mère on ajoute 20 cc. d'acétone et la solution est abandonnée dans une bouteille bouchée à la température du laboratoire. Après une demi journée, on voit apparaître un trouble qui augmente pendant une semaine et qui diminue pour disparaître complètement au bout de trois semaines. A ce moment les parois et surtout le fond du vase sont recouverts de gouttelettes d'huile colorée en rouge brun, et de petites bulles gazeuses sont accrochées à chaque goutte d'huile.

On extrait le tout à l'éther. La solution éthérée est filtrée pour enlever les traces de sélénium précipité, et ensuite débarrassée de son solvant. Il reste au fond du rectificateur 6 gr. d'une huile rouge brun présentant une odeur très désagréable et pénétrante comme celle de l'huile obtenue dans le traitement précédent. On la distille tout d'abord

sous la pression atmosphérique ; vers 119°-120° passe un gramme d'un liquide clair légèrement jaunâtre ayant une odeur pénétrante analogue à celle de la monochloracétone. Comme les points d'ébullition correspondent d'autre part, nous sommes donc vraisemblablement en présence de petites quantités de monochloracétone.

Ensuite, comme la température monte jusqu'à 150° sans qu'il y ait passage de produit, nous continuons la distillation sous une pression de 14 mm/Hg. A 165°, nous isolons 5 grammes d'une huile rouge brun ayant toutes les propriétés du séléniure de diphényle. A la fin, il reste un résidu solide brun non distillable et non identifié.

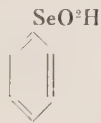
Ainsi, de cette opération, nous concluons que *l'acétone décompose le produit organique, soluble dans l'eau-mère, en sélénium et séléniure de diphényle et qu'il se forme de la monochloracétone.*

Ce solvant étant nuisible à nos expériences, son choix ne convient donc pas.

4° Ayant acquis tous ces résultats, nous avons cherché dans la littérature chimique le produit organique sélénié se rapprochant le plus par ses différentes propriétés du corps entrevu mais jusqu'à maintenant inaccessible. Notre attention se porta tout particulièrement sur l'acide phénylsélenieux parce que ce corps correspond à l'acide sulfinique obtenu en effet également par MM. Courtot et Nicolas (6) dans la cyclisation de la diphénylsulfinone, opération analogue à celle dont nous examinons ici le processus.



Acide phénylsulfinique.



Acide phénylsélenieux.

(6) C. Courtot, M. Chaix et L. Nicolas, *C. R.*, 194 (1932), 1660, et Nicolas, thèse d'université, Nancy 1928.

Nous avons trouvé en effet que l'acide phénylsélénieux a les mêmes propriétés vis-à-vis de l'acétone, des réducteurs et des solvants organiques que le produit existant dans nos eaux-mères acides.

Donc 600 cc. d'eau-mère furent neutralisés par la soude à 10% et nous évaporons jusqu'à sec au bain-marie. Un sel blanc précipite; nous l'extrayons à l'alcool, au Soxhlet. La solution alcoolique débarrassée de son sel est évaporée et après plusieurs cristallisations nous obtenons un produit jaunâtre solide, dans lequel on peut distinguer des cristaux blancs en paillettes. Ce produit est lavé à l'éther et filtré. La solution étherée évaporée nous fournit un corps jaune qui, après cristallisation dans l'alcool, laisse apparaître des traces de cristaux jaunes fondant à 63°. C'est du disélénure de diphényle. Sur le filtre il reste un produit d'un blanc sale qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, nous donne un corps fondant à 122°-123°. C'est précisément le point de fusion de l'acide phénylsélénieux.

Mais si par cette investigation nous avons mis ainsi en évidence cet acide, nous ne l'avons obtenu qu'à l'état de traces.

5° Nous essayons sur une cinquième portion d'eau-mère de trouver un moyen plus simple et plus efficace de séparation de cet acide de la grosse quantité de sels minéraux qui l'accompagnent.

On neutralise par la soude 10 % et on évapore au bain-marie sous vide. Un sel blanc précipite ; au fur et à mesure on l'essore à chaud et on lave à l'alcool chaud pour enlever la matière organique soluble dans ce solvant. Les dernières portions de sel précipité sont plus riches en acide organique : on peut les traiter également par l'alcool ou bien profiter de la solubilité beaucoup plus grande de l'acide phénylsélénieux dans l'eau chaude que dans l'eau froide, alors

que, comme on le sait, la solubilité du chlorure de sodium ne varie pas beaucoup.

Donc les deux dernières parties du sel précipité sont lavées par très peu d'eau chaude. Cette eau est réchauffée et repassée sur le sel minéral. Par évaporation lente de cette eau on voit apparaître de très jolis cristaux d'un blanc grisâtre mélangés à un peu de chlorure de sodium. On les essore et on les lave avec un peu d'eau froide qui dissout facilement le sel minéral et l'acide organique reste en majeure partie sur le filtre. Après un lavage à l'éther et au benzène froids pour éliminer les impuretés organiques on obtient un corps blanc légèrement sale. Sans autre cristallisation, il fond à 122° - 124° .

Les solutions alcooliques qui sont obtenues par lavage des sels de tête nous fournissent après évaporation une toute petite quantité (0,6 gr.) de cet acide.

Le poids total de l'acide phénylsélénieux ainsi obtenu est de 4,4 gr.

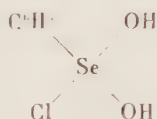
6° Au cours des différentes manipulations de cet acide nous avons remarqué qu'il est beaucoup plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique que dans l'eau pure.

Le meilleur moyen pour l'obtenir en totalité est donc le suivant :

Une sixième portion d'eau-mère initiale est neutralisée partiellement (en laissant une légère acidité) et évaporée sous vide au bain-marie. Comme dans le cas précédent, il y a dépôt de sel que l'on sépare au fur et à mesure de sa formation, mais ce sel ne contient plus de produit organique, car celui-ci passe intégralement dans l'eau-mère acide. Lorsque la solution mère est réduite à 70 cc. environ on voit par refroidissement de la solution, se déposer des cristaux d'un blanc jaunâtre (couleur crème) fondant à 122° - 124° .

Après plusieurs cristallisations de ce produit dans l'eau et des lavages répétés à l'éther et au benzène, nous sommes arrivé à lui faire perdre sa légère teinte jaune et à obtenir un produit blanc. $F = 124^{\circ}$ (corrigé).

Cette méthode a le grand avantage de rendre facile la séparation du sel minéral de l'acide organique par salage du premier et solubilisation du second en formant peut-être un produit de formule :

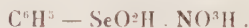


dont nous parlerons plus loin.

Nous séparons ainsi d'un sixième d'eau-mère 6 gr. d'acide phénylsélénieux. Donc la quantité totale de ce produit formé dans la réaction de cyclisation à partir de 249 gr. du diphenylséléninone est de 36 grammes environ.

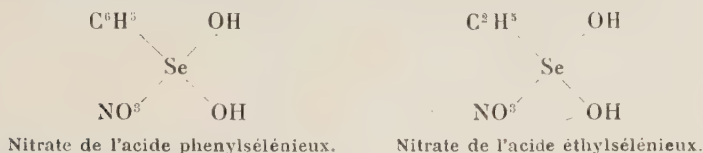
Notons encore que l'eau-mère d'une autre opération identiquement conduite, mise dans un bac et évaporée aux deux tiers, très lentement (pendant 6 mois), à la température du laboratoire, laisse apparaître une quantité notable de très jolis cristaux, en feuillets, d'acide phénylsélénieux.

Remarque sur la formule de l'acide phénylsélénieux et sur ses propriétés. — L'oxydation du disélénure de diphenyle par l'acide nitrique de $d = 1,4$ conduisit Krafft et Lyons (7) au nitrate de l'acide phénylsélénieux :



(7) B., 29 (1896), 427.

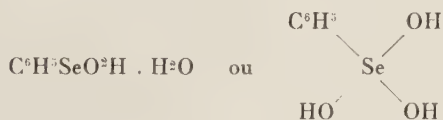
Par analogie avec le nitrate de l'acide éthylsélénieux obtenu également par oxydation du diéthylsélénure (8) ils lui ont attribué la formule suivante :



Par neutralisation de ce nitrate avec l'ammoniaque et addition d'un sel d'argent, le phénylsélénite d'argent précipite en une masse blanche.

Plus tard, par la même méthode, Krafft et Stœcker (9) ont préparé le nitrate de l'acide phénylsélénieux $F = 112^\circ$, et le sel d'argent de cet acide.

Par action de la quantité calculée d'acide chlorhydrique 0,1 N sur le sélénite d'argent et après filtration du chlorure d'argent formé et évaporation du filtrat, ces auteurs obtenaient un produit acide fondant à 122° - 124° auquel ils ont attribué la formule.



Ils ont cru d'autant plus à l'existence de cet hydrate que par chauffage à 130° sous pression de 15 mm/Hg pendant trois heures il perdait 8,36% d'eau alors que la perte d'eau calculée pour l'hydrate ci-dessus est 8,69% et le résidu fondant à 170° était décrit comme l'acide même.

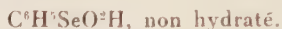
Plus tard Doughty (10) prépara l'acide phénylsélénieux par réduction de l'acide phénylsélénique au moyen d'acide

(8) Rathke A., 152 (1869), 219.

(9) B., 39 (1906), 2199.

(10) Am. Chem. Jour., 41 (1909), 335.

chlorhydrique concentré. Après extractions au chloroforme du produit de la réaction et cristallisation dans l'eau, cet auteur obtenait un corps acide fondant également à 122°. Mais le titrage de cet acide par le baryte N/10 fournissait un résultat correspondant à la formule :



Pour confirmer cette formule, cet auteur partit d'une quantité bien déterminée (P) de substance qu'il mit dans un rectificateur et chauffa à 130° sous une pression de 50 mm/Hg. La quantité d'eau évaporée fut, aux erreurs d'expérience près, celle correspondant à la transformation de l'acide phénylsélénieux en son anhydride. Mais le résidu solide obtenu de poids (P') fond à 164°. Repris par l'eau il s'hydrate facilement. On titre à nouveau par la baryte N/10. L'acidité du résidu calculée et reportée aux poids P et P' montre que le produit fondant à 122° est l'acide phénylsélénieux $\text{C}^6\text{H}^5\text{SeO}^2\text{H}$ et par chauffage, c'est l'anhydride qui s'est formé $(\text{C}^6\text{H}^5\text{SeO})^2\text{O}$.

Pour trancher mieux la question, nous avons purifié par des cristallisations répétées dans l'eau, l'acide phénylsélénieux, et obtenu un corps cristallisé qui, après un séchage sommaire entre feuilles de papier filtre fondait à 122°-124°. 1 gr. de ce produit laissé pendant 3 jours dans un siccateur à acide sulfurique, sous vide, perdait 0,0052 gr. de son poids.

En supposant que notre produit soit hydraté (et ayant le même point de fusion que le corps anhydre) ; la perte de poids, correspondant au départ d'une molécule d'eau, pour un gramme de substance, serait de 0,0869 gr.

Les 0,0052 gr. de poids perdu sont dus au départ de l'humidité restante dans la substance à cause du séchage incomplet du corps.

Le dosage du C. H. a été effectué sur le produit ainsi obtenu.

Poids de subst.	H ² O trouvée	CO ² trouvé	H %	C %
0,1417	0,0436	0,1969	3,30	37,86
Calculés pour C ⁶ H ⁷ SeO ² H		H % = 3,17	C % 38,06.	
Calculés pour C ⁶ H ⁷ SeO ² . H ² O		H % = 3,86	C % 34,75.	

Nous pouvons ainsi confirmer que le produit fondant à 124° est en effet l'acide phénylsélénieux non hydraté. Et la divergence de vues entre les savants allemands et le chimiste anglais provient vraisemblablement d'une sublimation de l'anhydride et fortuitement la perte de poids s'est trouvée correspondre à un hydrate.

Propriétés. — C'est un acide soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et le benzène. Par action de l'hydrogène sulfuré sur le sel d'argent de l'acide phénylsélénieux, on constate une réduction et le produit final est composé de diséléniure de diphényle et de sélénium (11).

Sous l'action de la chaleur il se transforme en son anhydride. F = 164°. Cet anhydride est très hygroscopique et reforme l'acide par simple exposition à l'air.

Par réduction en milieu aqueux au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique, on obtient le sélénophénol E = 183°, lequel s'oxyde à l'air en diséléniure de diphényle (11). Par sa facilité de réduction, cet acide est comparable à l'acide phénylsulfinique.

Comme nous venons de voir, l'anhydride sulfureux réduit cet acide en diphényldiséleniure et sélénium.

L'acétone décompose également l'acide phénylsélénieux, en solution aqueuse, en sélénium et séléniure de diphényle.

(11) M. Stoecker et F. Krafft, *B.*, 39 (1906), 2200.

Ces résultats acquis, nous pouvons maintenant établir le bilan d'une opération effectuée sur 249 gr. (1 molécule) de diphénylséléninone. Ce produit se transforme ainsi :

		Correspondant à la séléninone	Rendement %
Diphénylséléninone récupérée.	45 gr.	45 gr.	18
Diphényle.	22	35,7	14,3
Diphénylènescléniure	23	24,8	9,9
Diphénylscléniure	57	61,1	24,5
Résidu	12	14,2	5,7
Acide phénylsclénioux	35	46,2	18,5
Produit non identifié	7	—	—
Totaux		227.0	90,9

En tenant compte du phénol, de l'aniline, des goudrons formés et des pertes inévitables dans ces longues manipulations, nous trouvons presque toute la quantité de diphénylséléninone mise en œuvre.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE TROISIÈME.

Par la séparation des produits solubles dans le benzène bouillant, résultant de l'action de l'amidure de sodium sur la diphénylséléninone, étude exposée dans le chapitre précédent, nous n'avons pas pu trouver la totalité de la diphénylséléninone mise en œuvre.

Dans le présent chapitre nous avons donc cherché à isoler les produits insolubles dans le benzène ou donnant des combinaisons avec l'amidure de sodium.

1° Par des extractions éthérées effectuées sur l'eau-mère alcaline résultant de l'hydrolyse de l'amidure de sodium nous avons mis en évidence des traces d'aniline, une petite quantité de diphénylscléniure et des traces de goudron.

2° La solution alcaline, après la séparation des produits neutres et basiques solubles dans l'éther, fut acidifiée et

traitée par l'éther. Nous avons obtenu ainsi des traces de phénol à côté d'un peu de goudron.

3° Comme les traces des produits cités ne comblent pas la grosse perte de la séléninone mise en œuvre, nous l'avons donc recherchée dans l'eau-mère restante, débarrassée des produits neutres, basiques et acides solubles dans l'éther.

Par action du gaz sulfureux et de l'acétone nous avons pu mettre en évidence la présence, dans cette eau, d'un produit organique décomposable par ces deux réactifs. Nous avons enfin, par des distillations sous vide et avec des précautions décrites, isolé de la totalité d'eau-mère 36 gr. d'acide phénylsélénieux.

4° En outre nous avons remarqué que le gaz sulfureux transforme l'acide phénylsélénieux en sélénium et diséléniure de diphényle et que l'acétone le décompose en séléniure de diphényle et sélénium.

La réduction de l'acide phénylsélénieux sous l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique, ou de l'hydrogène sulfuré a été déjà signalée par Krafft et Stœcker (12).

5° Nous confirmons les résultats obtenus par Doughty (13) concernant l'acide phénylsélénieux et nous disons avec lui que le produit fondant à 124° est l'acide libre non hydraté.

6° De l'ensemble des opérations et traitements effectués et exposés dans les chapitres II et III nous avons pu fournir le bilan d'une réaction de cyclisation effectuée sur 249 gr. de diphénylséléninone.

(12) *B.*, 39 (1906), 2199.

(13) *Am. Chem. Jour.*, 41 (1909), 335.

CHAPITRE IV

Essais d'explication de la réaction de cyclisation

Comment expliquer maintenant la formation de tous les composés obtenus dans la préparation du diphénylène-séléniure par action de l'amidure de sodium sur la diphénylsélinone?

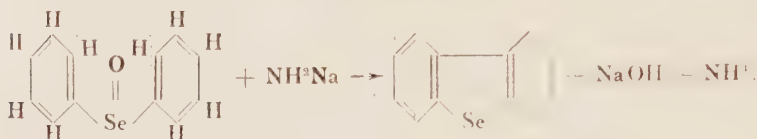
Rappelons tout d'abord les différents produits obtenus dans cette opération, en dehors de la diphénylsélinone récupérée :

- 1° Le diphénylèneséléniure ;
- 2° Le diphénylséléniure ;
- 3° Le diphényle ;
- 4° L'acide benzènesélénieux ;
- 5° Traces d'aniline ;
- 6° Traces de phénol ;

Pour expliquer la formation de ces divers composés, nous avons émis plusieurs hypothèses que nous chercherons à vérifier par la suite.

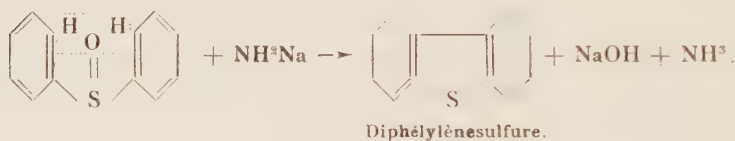
1^o Diphénylènesélénium.

Le diphénylènesélénium peut se former sous l'action déshydratante de l'amidure de sodium sur la diphénylsélinone. Ce qui est représenté par la réaction globale :



dont nous ignorons encore le mécanisme intime.

Dans une réaction analogue Schönberg prépara le diphénylènesulfure à partir de la diphénylsulfonone, avec un rendement de 25% en produit brut.



Les améliorations apportées tout récemment dans le Laboratoire de M. le Professeur Courtot (1) ont élevé le rendement en diphénylène-sulfure à 39%.

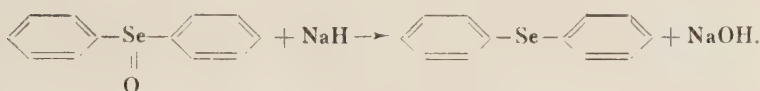
2^o Diphénylsélénium.

Rappelons tout d'abord que l'amidure de sodium industriel contient habituellement de l'hydruure de sodium comme impureté. Et sa formation a été déjà expliquée par MM. Guntz et Benoît (2).

(1) C. Courtot, M. Chaix et J. Kelner, *C. R.*, 198 (1934), 2003, et J. Kelner, thèse d'université, Nancy 1934.

(2) *Bull.*, 41 (1927), 434.

Donc le diphénylsélénium peut être engendré en partie par l'action réductrice de l'hydruure de sodium sur la diphénylsélinone.



D'autre part nous avons vu que la diphénylsélinone, par distillation même sous vide — sous l'action de la chaleur — se décompose en diphénylsélénium.



Or nous avons séparé ce dernier produit des autres composés obtenus dans la préparation du diphénylsélénium en profitant de sa faible solubilité dans l'éther.

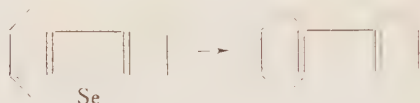
Mais la diphénylsélinone peut se dissoudre dans la solution étherée des autres composés et se décomposer lors de la distillation.

En effet, nous avons remarqué que, dans la rectification des produits solubles dans l'éther et le benzène, après avoir séparé le diphényle, et tout juste avant la distillation du sélénium de diphényle, vers 160°, sous pression de 14-15 mm/Hg, il se produit une décomposition de l'huile restante et pendant deux minutes on voit un fort dégagement de bulles gazeuses et formation d'une mousse. Même après avoir cassé le vide, les bulles continuent à se dégager. Une allumette présentant une extrémité en ignition placée dans le col du rectificateur continue à brûler.

Donc une deuxième partie du sélénium de diphényle peut provenir de la décomposition de la sélinone pendant la distillation.

3° Le Diphényle.

Il est probable que ce composé prend naissance par la décomposition du diphénylènesélénure et ouverture du cycle pentagonal sous l'action de l'amidure ou de l'hydrure de sodium.



4° Acide phénylsélénieux.

Cet acide se forme en quantité assez notable (35 gr.) dans cette condensation. Nos moyens d'investigation ne nous ont pas permis la mise en équation difficile et compliquée de sa formation.

Quant à l'*aniline* et au *phénol* qui sont obtenus pour la première à l'état de traces et pour le second, en faible quantité, leur formation peut être très secondaire, par suite sans importance capitale dans le jeu des réactions.

*
**

Nous allons maintenant examiner l'action de l'amidure de sodium et de la soude, produit obtenu de la décomposition de l'amidure, sur les principaux produits observés. Nous vérifierons ainsi certaines de nos hypothèses, la solidité de nos produits vis-à-vis de ces deux réactifs et verrons par la suite si nous pouvons en changeant les conditions de la réaction améliorer le rendement en diphénylènesélénure.

1° Diphénylséléninone.

a) *Action de l'amidure de sodium* : Nous avons déjà traité cette réaction en détail dans les chapitres 2 et 3.

b) *Action de la soude* : Dans un ballon de deux litres, monté comme dans l'opération de cyclisation, nous chauffons 100 grammes de diphénylsélinone dissoute dans 500 grammes de benzène anhydre, en agitant mécaniquement. Lorsque la solution entre en ébullition nous ajoutons 50 gr. de soude pulvérisée. Après huit heures de chauffage, nous arrêtons l'agitation et *essorons* sur une toile *mercerisée* pour éliminer les parcelles de soude. Le filtrat benzénique est lavé à l'eau, pour détruire les dernières traces de soude. On décante et filtre.

Par évaporation du solvant sous vide, un produit blanc cristallise. Nous obtenons 99 grammes d'un corps ayant toutes les propriétés de la diphénylsélinone et qui, après séchage dans une étuve à 90°-100°, fond à 114°.

Nous récupérons donc à peu près intégralement toute la quantité de diphénylsélinone mise en œuvre. La soude n'a donc aucune action sur ce composé dans les conditions de notre expérience.

2° Diphénylséliniure.

a) *Action de l'amidure de sodium* : Après plusieurs distillations d'un diphénylséliniure brut, nous obtenons une huile légèrement rosâtre passant à 156°, point fixe, sous la pression de 11 mm/Hg.

50 grammes du diphénylséliniure ainsi purifié sont dissous dans 300 cc. de benzène anhydre et chauffés, dans les conditions habituelles de tels genres d'expériences, à l'ébullition ; celle-ci obtenue, nous ajoutons, en une seule fois, 100 grammes d'amidure de sodium et nous faisons durer l'opération huit heures. Puis nous *essorons* pour éliminer l'amidure de sodium, qui est lavé au benzène chaud d'une façon répétée sur *essoreuse*. Le filtrat est lavé à l'eau, décanté, filtré et distillé sous vide. Lorsque le solvant est complètement évaporé, il reste une huile légèrement colorée,

comme au départ, et par rectification nous obtenons 48 gr. de diphénylsélénium passant jusqu'à la dernière goutte à 159° sous la pression de 12 mm/Hg.

Aux erreurs d'expérience près, nous avons retrouvé tout le diphénylsélénium. Il n'y a donc pas coupure de cette molécule sous l'influence de l'amidure de sodium.

b) *Action de la soude* : Les 48 gr. de diphénylsélénium obtenus sont chauffés dans 300 gr. de benzène anhydre. A l'ébullition, on ajoute 50 gr. de soude pulvérisée et le mélange est chauffé pendant 8 heures comme dans les autres opérations.

Après essorage et lavage à l'eau du filtrat, le solvant est chassé sous vide et le produit restant est rectifié sous pression de 12 mm/Hg, nous recueillons 46 grammes de diphénylsélénium $E_{12} = 159^{\circ}$.

La soude est donc, comme l'amidure de sodium, sans action marquée sur le sélénium de diphényle.

3° Disélénium de diphényle.

a) *Action de l'amidure de sodium* : Dans la préparation du diphénylène sulfure à partir de la diphénylsulfinone et de l'amidure de sodium, MM. Courtot, Chaix et Nicolas (3) ont mis en évidence du diphényldisulfure (Rendement 7%). Mais dans notre préparation nous n'avons même pas obtenu des traces de diphényldisélenium, corps correspondant au diphényldisulfure. Ce corps peut avoir pris naissance, mais au fur et à mesure de sa formation il s'est décomposé.

Pour vérifier cette hypothèse, nous dissolvons dans un ballon de 1,5 litre muni d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre, 50 gram-

(3) C. R., 194 (1932), 1660, et Nicolas, thèse d'université, Nancy 1928.

mes de diséléniure de diphényle pur et sec dans 400 cc. de benzène anhydre et nous chauffons jusqu'à l'ébullition. Alors nous ajoutons 80 grammes d'amidure de sodium en quatre fois et à des intervalles d'une demi-heure.

Le liquide est maintenu à l'ébullition pendant huit heures, puis nous essorons et nous lavons l'amidure de sodium au benzène chaud jusqu'à ce que le filtrat passe limpide et incolore.

La solution benzénique est lavée à l'eau et distillée sous vide. Lorsque le solvant est complètement distillé, il reste une huile rouge claire qui cristallise et forme une masse jaune en refroidissant. Le point de fusion, pris sur un échantillon de ce produit sans nouvelles purifications et cristallisations, est de 63°. Le poids de diphényldiséniure ainsi récupéré est de 43 grammes.

La perte de 7 grammes de ce produit nous paraît assez notable pour qu'elle ne soit pas compensée par les erreurs d'expérience.

L'amidure de sodium restant est alors hydrolysé et traité de la même façon que l'amidure récupéré de la cyclisation de la diphénylsélinone (voir le tableau page 65), afin de séparer les produits neutres basiques et acides.

La recherche de ces composés ne nous a malheureusement rien révélé. Nous avons obtenu seulement une trace de diséléniure de diphényle, après le traitement des produits neutres solubles dans l'éther, et n'avons pas pu déceler la présence d'aniline et de phénol.

Après les divers traitements et extractions, il nous restait 1.600 cc. d'une eau-mère acide dans laquelle les produits de décomposition du diséléniure manquant doivent être recherchés.

800 cc. de cette eau sont distillés sous vide jusqu'à sec. Le sel précipité est essoré et lavé avec un peu d'eau chaude. Nous obtenons 70 cc. d'une solution fortement chlorhydri-

que qui, après une longue évaporation à l'air laisse déposer du sel minéral blanc, dans lequel on peut distinguer des cristaux d'un produit organique de couleur jaune crème.

La majeure partie de ces cristaux est séparée par triage à la main et séchée sur papier filtre. Nous obtenons 3 grammes d'un produit brut fondant à 58° .

Lorsque nous avons voulu sécher ces cristaux dans un siccateur à acide sulfurique, sous vide, ils se sont décomposés et ont pris l'aspect d'un corps déliquescent. Par recristallisation dans l'eau nous avons obtenu un produit blanc fondant à 124° , identifié, avec l'acide phénylsélénieux.

Les 800 cc. autres sont traités de la même façon, mais malheureusement nous n'avons pas pu obtenir des cristaux fondant à 58° et du premier coup nous sommes arrivé à l'acide phénylsélénieux (2 gr.) $F = 124^{\circ}$.

b) *Action de la soude* : Pour vérifier si la soude engendrée par l'amidure de sodium peut provoquer une coupure de la molécule de diséléniure de diphényle, nous avons opéré de la façon suivante :

50 grammes de diséléniure de diphényle sont dissous dans 450 cc. de benzène anhydre. On chauffe, à l'ébullition, avec 50 grammes de soude pulvérisée, pendant 8 heures, en agitant mécaniquement. Le produit de la réaction est traité de la même façon que dans les opérations précédentes, c'est-à-dire qu'après essorage, lavage à l'eau et filtration, le solvant est chassé sous vide et nous obtenons 50 grammes de diphényldiséléniure pur.

La soude n'a donc pas réagi sur ce composé et la coupure de la molécule a lieu seulement sous l'action énergétique de l'amidure de sodium.

4° Diphénylènesélénium.

a) *Action de l'amidure de sodium* : Dans un ballon de 200 cc. à deux tubulures latérales, muni d'un système d'agitation mécanique et d'un réfrigérant, nous dissolvons 6 gr. de diphénylènesélénium dans 90 cc. de benzène anhydre. La solution est portée à l'ébullition et nous introduisons 15 gr. d'amidure de sodium et chauffons pendant 8 heures.

Après essorage, la solution benzénique est filtrée et le solvant est évaporé à l'air, on obtient 6 grammes d'un produit blanc cristallisé $F = 74^{\circ}$, mais ayant une odeur très marquée de diphényle.

Pour vérifier la présence du diphényle et s'il y a lieu, le séparer, nous distillons les 6 gr. du produit obtenu sous vide de 11 mm. Un thermomètre, placé dans les vapeurs, indique que la première goutte commence à distiller vers 180° — donc à une température plus élevée que le point d'ébullition du diphényle — et pendant toute la durée de la distillation cette température se maintient.

Pourtant la première goutte ayant été séparée, avait aussi une odeur de diphényle mais après cristallisation le point de fusion était de $74^{\circ}5$ comme celui du diphénylènesélénium.

Nous pouvons donc conclure que l'amidure de sodium est presque sans action sur le diphénylènesélénium et la trace de décomposition est peut-être due à l'hydrure de sodium, impureté fréquente de l'amidure. L'hypothèse faite précédemment (p. 86) se trouve donc infirmée.

b) *Action de la soude* : Nous avons encore opéré sur 6 grammes de diphénylènesélénium, 90 cc. de benzène anhydre et 12 grammes de soude pulvérisée et en nous mettant dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes. Après avoir évaporé le benzène, nous retrouvons les 6 gr. de diphénylènesélénium introduits. Nous

voyons donc que comme dans le cas du diphénylsélénium, la soude est sans action sur le diphénylènesélénium.

Remarque. — M. L. Nicolas (4) a démontré que, dans les conditions décrites dans ces différentes opérations, l'amidure de sodium ne réagit pas sur le benzène.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE QUATRIÈME.

1° Dans ce chapitre nous avons voulu étudier le mécanisme de la formation du diphénylènesélénium, et des produits secondaires qui prennent naissance lors de l'action de l'amidure de sodium sur la diphénylsélinone.

Afin de vérifier certaines hypothèses nous avons examiné l'action de l'amidure de sodium et de la soude sur les produits suivants :

Diphénylsélinone,
Diphénylsélénium,
Diphényldisélinium,
Diphénylènesélénium.

dissous dans le benzène et les solutions benzéniques chauffées à l'ébullition ; dans ces conditions nous avons constaté que :

- a) La soude ne réagit pas sur la diphénylsélinone ;
- b) Le diphénylsélénium reste inaltéré sous l'action de l'amidure de sodium et de la soude ;
- c) L'amidure de sodium décompose partiellement le diphényldisélinium, en acide phénylsélinieux, mais ce produit reste également inaltéré sous l'action de la soude ;
- d) Il y a un commencement de décomposition du diphénylènesélénium par l'amidure de sodium (formation de tra-

(4) Thèse de doctorat de l'université de Nancy, 1928.

ces de diphenyle reconnu seulement par son odeur) mais la soude ne l'altère pas.

2° Nous voyons ainsi que le mécanisme de l'action de l'amidure de sodium sur la diphenylséléninone est très complexe ; malgré tous nos efforts, nous n'avons pas pu analyser les détails de la marche de la réaction. Cependant un bilan précis de la réaction a pu être dressé grâce à la recherche attentive des différents produits formés.

CHAPITRE V

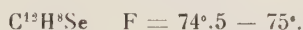
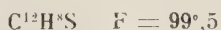
Autres essais de préparation du diphénylènesélénium et démonstration de sa formule

Nous avons été surpris, au cours de ce travail, par le point de fusion du diphénylènesélénium.

En effet, les composés organiques du soufre ont généralement des points de fusion et d'ébullition plus bas que les composés correspondants du sélénium.

Tandis que, par exemple, le diphényldisulfure et la diphénylsulfinone ont comme points de fusion respectifs 60° et 71°, le disélénium de diphényle et la diphénylsélinone fondent à 63° et 114°.

Mais le sulfure de diphénylène fond à une température plus élevée que le produit sélénié préparé par nous dans le chapitre II et dont le dosage des éléments correspond bien à la formule brute du sélénium de diphénylène.



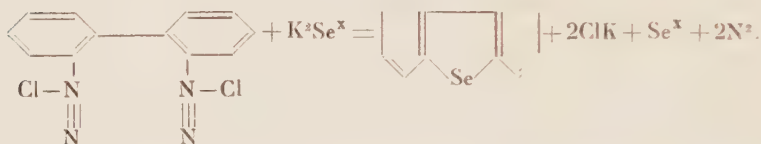
D'autre part, le rendement en diphénylènesélénium, formé par la déshydratation de la diphénylsélinone, nous a paru peu élevé et l'ensemble des opérations à effectuer pour arriver à ce but est long et pénible.

En cherchant d'autres méthodes de préparation de ce composé nous avons essayé de l'obtenir avec un meilleur rendement et en même temps nous avons voulu démontrer sa constitution moléculaire.

I

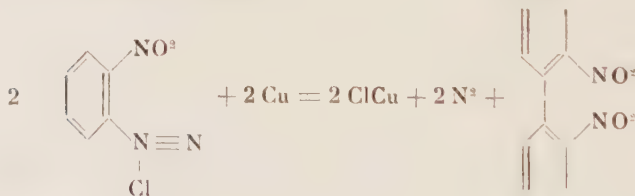
Notre première idée se porte sur l'application de la méthode de A. Schøeller.

Nous avons donc tenté de faire réagir le tétrazo-o-o'-diaminodiphényle sur le polyséléniure de potassium, afin d'obtenir le séléniure de diphénylène, suivant l'équation suivante :



Pour réaliser cette expérience, nous fûmes obligé de préparer l'o-o'-diaminodiphényle par réduction de l'o-o'-dinitrodiphényle qui fut lui-même obtenu à partir de l'o-nitroaniline.

Préparation de l'o-o'-dinitro-diphényle. — Nous employons la méthode de St. von Niementowski (1). Cet auteur prépare en effet l'o-o'-dinitrodiphényle en faisant réagir une solution du diazo de l'o-nitro-aniline sur la poudre de cuivre fraîchement préparée :



(1) B., 34 (1901), 3327.

Le rendement en dérivé dinitro est d'environ 60% et il se forme à côté de l'o-nitrochlorobenzène avec un rendement variable.

Nous n'insistons pas sur le mode de préparation de l'o-o'-dinitrodiphényle qui a été décrit très clairement par l'auteur ci-dessus (2).

Réduction de l'o-o' dinitrodiphényle en o-o' diaminodiphényle.

Le mode opératoire est indiqué, également par Niementowski (3). Dans un ballon d'un litre, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on chauffe à feu nu, 50 gr. de dinitrodiphényle pulvérisé avec 75 gr. d'étain en granules et 350 cc. d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que l'attaque se déclenche. La réaction est exothermique et se poursuit d'elle-même. Pourtant vers la fin il faut chauffer très doucement pour que tout l'étain se dissolve.

Après refroidissement du liquide, l'auteur indique qu'on ajoute un excès de soude et qu'on extrait l'amine libérée à l'éther. Mais nous avons trouvé que la grande quantité d'oxyde d'étain précipité et dont une partie reste à l'état colloïdal dans la solution gêne énormément les extractions et les filtrations.

Nous avons donc préféré précipiter l'étain électrolytiquement.

(2) Cependant nous précisons que pour la formation du chlorhydrate de l'amine il faut éviter de chauffer l'o-nitroaniline avec de l'acide chlorhydrique concentré. Car, même avec une très bonne agitation mécanique, l'o-nitroaniline fondant à 71°5 se rassemble au fond du ballon sous forme d'une huile rouge orangé et, par refroidissement elle se prend en masse. De cette façon la diazotation devient très difficile; on peut même dire que la diazotation complète est impossible.

(3) *B.*, 34 (1901), 3328.

Le bac d'électrolyse est composé d'un Bêcher d'un litre, séparé en deux compartiments par un vase poreux cylindrique.

Le vase poreux contenant 70 cc. d'acide sulfurique à 10% constitue le compartiment anodique. Un morceau de charbon des cornues sert d'anode.

Le Bêcher contient la solution chlorhydrique d'étain et d'amine, diluée par 200 cc. d'eau. On emploie comme cathode une toile de cuivre.

L'électrolyse se fait par un courant de 8-10 ampères et sous 6-8 volts à une température de 80°. L'étain se dépose sur la toile de cuivre tout d'abord sous forme d'une masse compacte et puis en longues aiguilles. Il faut éviter que ces aiguilles se cassent, car les morceaux tombent au fond du vase et l'étain rentre de nouveau en dissolution.

Vers la fin de l'opération, on prélève de temps en temps quelques centimètres cubes de solution et par passage d'un courant d'hydrogène sulfuré on vérifie l'absence complète d'étain.

Lorsque la solution est débarrassée de ce métal, on la refroidit et on ajoute un excès de soude. L'amine libérée est extraite d'une façon répétée à l'éther, et par évaporation de la solution éthérée, le diamino-o-o'diphényle cristallise sous forme de cristaux cubiques incolores $F = 81^\circ$.

Le rendement est sensiblement quantitatif.

Tétrazotation de l'o - o' - diaminodiphényle.

Cette opération s'effectue de la manière habituelle : On dissout 18 gr. 4 (1/10 molécule) d'o-o'-diaminodiphényle dans 60 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 100 cc. d'eau. Après refroidissement à 0° et sous bonne agitation, on fait tomber goutte à goutte une solution de 13,8 gr. (2/10 molécule) de nitrite de soude dans 100 cc. d'eau. La fin de la diazotation est contrôlée par le bleuissement du papier iodo-amidoné.

**Action de l'o-o' diphényltétrazonium
sur le sélénure de potassium.**

32 gr. de sélénium gris pulvérisé sont fondus avec 48 gr. de potasse pulvérisée dans une capsule de porcelaine. La masse est reprise par 150 cc. d'eau et versée dans un ballon de 1,5 litre muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. On refroidit extérieurement.

On laisse tomber goutte à goutte la solution de tétrazo sur la solution de sélénure de potassium à 0°. Il se produit un grand dégagement gazeux qui provoque la formation d'une mousse énorme, qui peut déborder du ballon; du sélénium rouge précipite. Pour éviter le débordement causé par cette mousse, on ajoute à la solution quelques centimètres cubes de benzène qui diminue ainsi la tension superficielle du liquide.

L'opération terminée, on essore le sélénium précipité qui retient tout le produit organique formé et comme ce produit se montre insoluble dans l'éther, on l'extrait au benzène bouillant jusqu'à ce que le filtrat passe incolore et limpide.

La solution benzénique est de nouveau filtrée et le solvant évaporé au bain-marie à la pression ordinaire. Il reste un produit blanc gris du poids de 16,5 gr. fondant à 234°-235°. Après deux ou trois cristallisations de ce corps dans le benzène, on obtient un produit blanc F = 238°. La solution alcoolique de ce composé donne une fluorescence violet rouge aux rayons ultraviolets. Nous avons identifié ce corps avec le carbazol. Le rendement est théorique.

Explication de la genèse du carbazol.

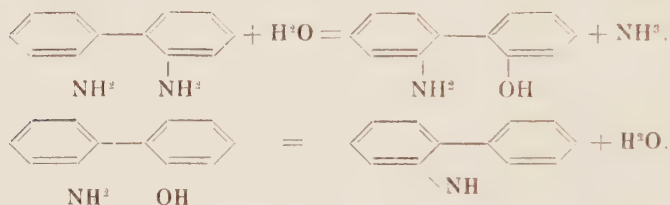
1) L'action du tétrazo-o-o'-diaminodiphényle sur le sulfhydrate de potassium, dans le but de former du diphénylènesulfure, a conduit également Täuber (4) au carbazol.

(4) *B.*, 26 (1893), 1703.

Cet auteur explique la genèse de ce produit par l'hypothèse d'une formation intermédiaire d'hydrazine et transformation de l'hydrazine en carbazol. Et en effet, dans une réaction analogue, le tétrazo de benzidine donne naissance à une hydrazine.

Dans l'opération précédente nous voyons donc que le tétrazo d'o-o'-diaminodiphényle se comporte vis-à-vis du séléniure de potassium comme vis-à-vis de sulfure de potassium.

2° Il est à noter qu'en chauffant l'o-o'-diaminodiphényle avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique en tube scellé à 200° E. Täuber (5) a obtenu du carbazol. Il explique la formation de ce produit par les réactions suivantes :



3° Notons encore qu'un essai tenté par Niementowski (6) pour obtenir le diphenylène en faisant réagir le tétrazo d'o-o'-diaminodiphényle sur la poudre de cuivre fraîchement précipitée, a donné naissance au carbazol presque pur.

II.

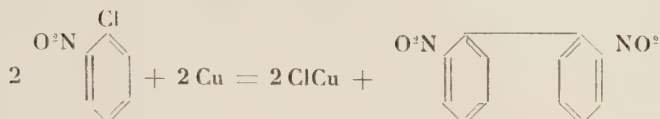
L'essai précédent de formation du diphenylèneséléniure ayant échoué, nous avons prospecté dans une autre voie.

En effet, un mode général de préparation des dérivés symétriques du diphenyle consiste à chauffer des dérivés

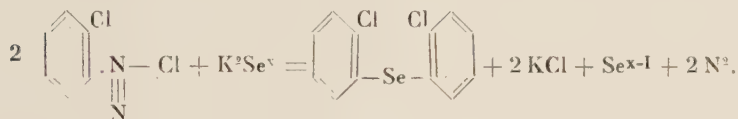
(5) B., 24 (1891), 200.

(6) B., 29 (1901), 3331.

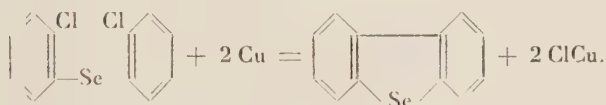
chlorés du benzène portant des substituants variés, avec de la poudre de cuivre. Par exemple l'orthochloronitrobenzène par cette méthode engendre l'o-o'-dinitrodiphényle avec un rendement de 80% (7) suivant la réaction :



Nous avons alors pensé que l'o-o'-dichlorodiphénylséléniure chauffé avec de la poudre de cuivre, nous conduirait au diphenylèneséléniure suivant les réactions :



et



L'o-chloronitrobenzène obtenu comme sous-produit de la préparation de l'o-o'-dinitrodiphényle fut donc réduit au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique (voir la réduction de l'o-o'-dinitrodiphényle). L'étain est précipité électrolytiquement et après neutralisation à la soude l'amine fut extraite à l'éther.

Après l'évaporation de l'éther, on obtient une huile légèrement jaunâtre et par une seule distillation sous vide l'o-chloroaniline se présente sous forme d'une huile complètement incolore $E_{11} = 98^\circ$.

(7) Ullmann. B., 34 (1901), 2176.

Préparation de l'o - o' - dichlorodiphénylsélénium.

1° *Diazotation de l'o-chloroaniline.* — A 250 cc. d'eau chauffée entre 80°-90° on ajoute 63,85 gr. (une demi molécule) d'o-chloroaniline et 125 cc. (1,25 molécule) d'acide chlorhydrique concentré du commerce. Puis la solution est refroidie à 0° ; le chlorhydrate de l'amine cristallise sous forme de cristaux fins. On fait alors tomber goutte à goutte et sous une forte agitation une solution de 34,5 gr. (une demi molécule) de nitrite de soude dans 120 cc. d'eau. La fin de la diazotation est contrôlée par le papier iodoamidonné et l'acidité du milieu par le papier au rouge congo.

2° *Action du diazo de l'o-chloroaniline sur le sélénium de potassium.* — 120 gr. de potasse sont traités par 80 gr. de sélénium. Le produit de fusion est repris par 200 cc. d'eau puis la solution est refroidie à 2°-3° dans un ballon de 1,5 litre, muni d'un système d'agitation mécanique. (Voir la préparation du diphénylsélénium.)

On fait alors tomber goutte à goutte et sous une bonne agitation la solution de diazo, obtenue précédemment, dans la solution de sélénium de potassium. Il y a dégagement de chaleur et précipitation de sélénium. Après huit heures de repos le sélénium précipité contenant une huile organique et la solution surnageante sont extraits d'une façon répétée à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et séchées sur du chlorure de calcium. Par évaporation du solvant, au bain-marie sous vide, nous obtenons 80 gr. d'une huile rouge-brun, visqueuse. Cette huile est soumise à une rectification sous vide de 11 mm/Hg. La distillation commence vers 180°. Entre 180° et 220° nous séparons 30 gr. d'une huile rouge visqueuse qui commence à cristalliser. Ensuite, la température monte rapidement jusqu'à 260° et nous séparons une huile rouge-brun, visqueuse qui refuse à

cristalliser (10 gr.). A partir de 260°, il se produit un commencement de décomposition et un dégagement de fumées rouges apparaît.

La partie passant entre 180°-220° (avec un palier vers 207°) a une légère odeur phénolique ; elle est reprise par l'alcool. La solution alcoolique concentrée laisse précipiter des cristaux blancs que nous séparons. Après plusieurs cristallisations de ce produit dans l'alcool nous obtenons 19 gr. de cristaux complètement incolores fondant à 61°5 (corrigé). La présence de sélénium et d'halogène dans ce composé a été décelée par la couleur de la flamme.

Dosage de C. H. nous donne :

Poids de substance	H ² O trouvée	CO ² trouvé	H%	C%
0.2049	0,0524	0,3586	2.82	47,76
C. H. calculés pour (C ⁶ H ⁴ Cl) ² Se			2,64	47,68.

Chauffage de l'o - o' dichlorodiphénylsélénium avec la poudre de cuivre.

Dans une éprouvette de 40 cc. et de 15 cm. de long nous chauffons dans un bain d'huile, 15 gr. 1 (1/20 molécule) d'o-o'-dichlorodiphénylsélénium entre 180°-190°. Puis nous ajoutons par petites pincées et en agitant au moyen d'un thermomètre, 15 gr. de poudre de cuivre fraîchement précipitée et séchée. Nous élevons alors la température vers 230°-240° et la maintenons une demi-heure. Après le refroidissement le produit est extrait au benzène chaud. Par évaporation du solvant, nous retrouvons 14,5 gr. d'un produit blanc fondant à 61°5 comme le composé de départ.

Un autre essai tenté avec les mêmes quantités de produits, mais dilué par 20 gr. de sable sec et chauffé jusqu'à 260° ne nous a donné aucun résultat.

III.

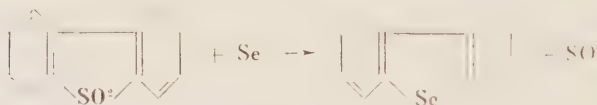
Nos deux premières tentatives de préparation du diphénylènesélénium — par action du tétrazo de l'o-o'-diaminodiphényle sur le sélénium de potassium et par chauffage à 250°-260° de l'o-o'-dichlorodiphénylsélénium avec la poudre de cuivre — n'ayant pas réussi, nous avons alors cherché un autre chemin pour arriver à ce composé.

Rappelons tout d'abord qu'un mode de préparation du sélénium de diphényle — indiqué au début de ce travail — a pour base le chauffage d'un mélange de sélénium (1 atome) et de diphénylsulfone (1 molécule) à la température d'ébullition de ce dernier corps, suivant la réaction :



avec un rendement de 80%.

Nous avons alors voulu essayer la préparation du sélénium de diphénylène par une méthode analogue en chauffant le sélénium mélangé avec la diphénylènesulfone suivant la réaction :



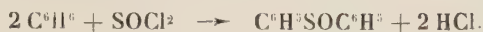
La diphénylènesulfone fut donc préparée par oxydation de diphénylènesulfure au moyen d'acide sulfurique et de bichromate de soude, Graebe (8).

Nous exposons brièvement l'obtention de ces différents composés.

a) *Préparation de la diphénylsulfinone* : Par action de chlorure de thionyle sur le benzène en présence de chlorure

(8) Graebe A., 174 (1874), 188, et Chaix, *Bull.*, 53 (1933), 703.

d'aluminium employé comme agent de condensation on forme la diphénylsulfinone :



MODE OPÉRATOIRE. — 600 gr. de chlorure d'aluminium sont chauffés dans 2 litres de benzène anhydre, jusqu'à dissolution presque complète sous une forte agitation. Après refroidissement vers 5°, on ajoute goutte à goutte 500 gr. de chlorure de thionyle, il se produit un fort dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsque l'addition de chlorure de thionyle est terminée, on ajoute encore 1000 cc. de benzène et on chauffe la solution vers 60° pendant environ une demi-heure.

Après refroidissement par l'hydrolyse de la solution benzénique dans un mélange de glace et d'acide chlorhydrique, on obtient deux couches qu'on sépare par décantation. La solution aqueuse acide est lavée plusieurs fois au benzène. Les solutions benzéniques sont réunies, lavées à l'eau et le solvant est chassé par une distillation sous vide. On obtient la diphénylsulfinone légèrement colorée en jaune avec un rendement presque quantitatif (99%).

b) *Préparation du diphénylènesulfure.* — On dissout 202 gr. (1 molécule) de diphénylsulfinone dans 450 cc. de benzène et la solution est portée à l'ébullition. On ajoute alors 200 gr. d'amidure de sodium en quatre fois à une demi-heure d'intervalle. On maintient en ébullition le mélange pendant 8 heures, puis on essore et l'amidure de sodium est lavé d'une façon répétée au benzène chaud jusqu'à ce que le filtrat passe presque incolore. Après filtration le benzène est chassé par distillation sous vide et le produit solide obtenu est rectifié sous 16 mm. La portion passant dans l'intervalle de 170°-218° est composée en majeure partie de diphénylènesulfure. On obtient ainsi un produit cristallisé légèrement jaunâtre. Après une seule cristallisation

de ce produit dans l'alcool, le sulfure de diphénylène est presque pur ($F = 98^\circ$) (F Théorique = 99°). De la solution mère alcoolique, par distillation sous vide, on récupère du diphénylsulfure et de la diphénylsulfinone. Le rendement en diphénylènesulfure est de 40%.

Préparation de la diphénylènesulfone.

L'oxydation du diphénylènesulfure en diphénylènesulfone se fait commodément soit par le perhydrol en milieu d'anhydride acétique, ou bien par le mélange sulfochromique en solution acétique (8 *loc. cit.*).

Par la première voie l'oxydation s'effectue en deux phases bien distinctes, d'abord passage à la diphénylènesulfinone, puis obtention de la diphénylènesulfone. L'opération dure en outre 24 heures.

La seconde méthode a l'avantage d'être plus rapide. L'oxydation est plus brutale et du premier coup on tombe sur la diphénylènesulfone.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un mélange froid de 550 cc. d'acide acétique cristallisable, de 200 cc. d'acide sulfurique à 50 % et de 75 gr. de bichromate de sodium, on verse 55,2 grammes (3/10 molécule) de sulfure de diphénylène. La température s'élève bientôt vers 60° , on agite énergiquement pendant une demi-heure. Lors de l'opération il se forme une masse gommeuse verte constituée par les sels de chrome. Lorsque la température commence à baisser, on verse le mélange dans l'eau et on essore. 80 % du produit organique restent sur le filtre et 15 % sont retenus par la masse gommeuse de sel de chrome. On traite celle-ci par l'eau chaude et on essore. On obtient ainsi sur le filtre la totalité du produit organique sous forme de cristaux d'un blanc verdâtre. Une seule cristallisation dans le benzène nous conduit aux cristaux complètement blancs $F = 235^\circ$. Le rendement en produit pur est de 90 %.

Action du sélénium sur la diphénylènesulfone.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — On mélange intimement 21,6 grammes (1/10 molécule) de diphénylènesulfone avec 9,5 gr. (0,12 atome) de sélénium gris pulvérisé. Le mélange est introduit dans un rectificateur de 50 cc., entouré d'un bain de limaille de fer. Un thermomètre placé au fond du ballon pour que le réservoir plonge dans le mélange nous permettra de suivre la température au cours de la réaction.

On commence à chauffer, la masse entre en fusion vers 210°-220° et prend une couleur rouge grenat foncé, la température monte et le liquide entre en ébullition vers 370°. On observe alors un dégagement de bulles gazeuses. Le gaz dégagé a une odeur très marquée d'anhydride sulfureux.

Le dégagement gazeux est plus intense entre 380°-390°, mais à partir de 390° on peut distinguer une odeur de sulfure de carbone à côté de celle d'anhydride sulfureux.

Après six heures de chauffage à 390°-395° le dégagement gazeux diminue et on peut voir sur les parois du tube latéral du rectificateur une couche mince de sélénium rouge et des traces de soufre. On arrête alors le chauffage et le produit de la réaction est rectifié sous une pression de 11 mm/Hg.

La première goutte distille vers 180° et se solidifie de suite. La portion passant entre 185° et 210° cristallise et pèse 7 gr. Elle est colorée en rouge clair, couleur due certainement aux traces de sélénium entraîné ; elle fond entre 67°-70°.

Ce produit cristallisé est repris par l'éther de pétrole 40°-43°. La solution est filtrée ; sur le filtre il reste une couche mince de sélénium accompagnée d'une faible quantité d'un produit organique blanc fondant entre 180° et 190°.

Par évaporation de l'éther de pétrole, on obtient des cristaux blancs légèrement teintés en jaune, fondant à 70°-71°.

On peut mettre en évidence la présence de sélénium dans ce produit par la combustion d'un petit échantillon sur une pointe de couteau. La flamme bleue du sélénium se distingue très nettement.

Après plusieurs cristallisations de ce produit dans l'éther de pétrole 40° - 43° , on obtient 5 gr. d'un corps cristallisé, incolore fondant nettement à $74^{\circ}5$ - 75° et ayant toutes les propriétés du diphénylèneséléniure obtenu précédemment par la cyclisation de la diphénylsulfinone. En effet, un mélange des deux produits fond également à $74^{\circ}5$ - 75° , et nous verrons dans les chapitres suivants que les deux composés donnent le même dibromure fondant à $121^{\circ}5$ qui se transforme sous l'action de la soude diluée en une même séléni-none $F = 216^{\circ}$.

Le produit blanc accompagné des traces de sélénium restant sur le filtre est recristallisé dans le benzène. On obtient un produit blanc (0,8 gr.) fondant à 228° . C'est de la diphénylènesulfone qui est entraînée lors de la distillation.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — Un deuxième essai portant sur les mêmes quantités de produits que dans l'opération précédente a été effectué en trois étapes.

1° Nous chauffons tout d'abord le mélange entre 365° - 375° , pendant 24 heures, nous distillons après le produit de la réaction sous une pression de 11 mm/Hg. Nous séparons seulement 3,5 gr. d'un produit passant entre 185° - 210° . Le gaz dégagé pendant l'opération a l'odeur de gaz sulfureux sans aucune trace de celle de sulfure de carbone. Et sur les parois du rectificateur nous ne remarquons aucun dépôt.

2° Le produit restant dans le rectificateur est de nouveau chauffé. Nous maintenons la température entre 375° et 390° pendant huit heures. Le produit est de nouveau rectifié ($P = 11$ mm/Hg) et la partie, passant entre 180° - 215° est séparée (poids 4,5 gr.). Dans les produits gazeux qui se dé-

gagent, nous distinguons une faible odeur de sulfure de carbone à côté de celle de gaz sulfureux. Des traces de sélénium et de soufre se déposent sur les parois froides du rectificateur.

3° Nous chauffons le produit restant au fond du rectificateur, après ces deux premières rectifications, entre 390°-400° pendant 5 heures. A ce moment nous voyons une décomposition de la masse. Le gaz dégagé a une forte odeur de sulfure de carbone à côté d'une odeur très faible de gaz sulfureux, et sur les parois froides du rectificateur nous distinguons un dépôt assez considérable de sélénium et de soufre ; et quelques gouttes d'un liquide jaunâtre, provenant de la décomposition des produits organiques, coulent le long du tube latéral du rectificateur.

Nous essayons les parties accessibles du rectificateur avec un morceau de papier filtre et distillons le produit restant $P = 11$ mm/Hg. Entre 185°-210° nous séparons 3 gr. d'un produit identique à celui obtenu dans les précédents traitements, puis la température monte rapidement jusqu'à 360° et un produit rouge foncé, accompagné de vapeurs de sélénium, distille entre 240°-260° (Poids 2 gr.).

Les produits passant dans le même intervalle de température (185°-210°) sont réunis (Poids = 11 gr.) repris par l'éther de pétrole et traités comme dans la première expérience. Nous séparons 8,5 gr. de diphénylèneséléniure $F = 74^{\circ}5$ -75°. Le rendement calculé à partir de la diphénylènesulfone est de 37%.



De ces deux essais nous concluons donc que :

a) L'action du sélénium sur la diphénylènesulfone entre 365° et 375° est très lente, mais se poursuit sans décomposition notable des produits organiques en présence.

b) Entre 375° et 390°, la vitesse de formation du diphénylènesélénium est plus grande, mais il se produit une décomposition des produits organiques.

c) La vitesse de formation du diphénylènesélénium est augmentée entre 390° et 400°. Mais la décomposition des produits obtenus est également très notable.

Les meilleures conditions pour préparer le diphénylènesélénium à partir du sélénium et de la diphénylènesulfone, pour obtenir un bon rendement et sans perte de temps, résident dans le chauffage de ces deux produits entre 380° et 390°.

Nous préférons d'autre part faire cette opération en plusieurs intervalles et séparer chaque fois le diphénylènesélénium obtenu. Car, comme nous le verrons plus loin, lorsqu'on chauffe le diphénylènesélénium pur vers 360°-380° dans le but de le distiller sous pression ordinaire, il se décompose.

*

Nous avons donc trouvé un moyen plus simple et plus économique de préparation du diphénylènesélénium, que l'obtention de ce composé par la cyclisation de la diphénylsélinone. Le rendement est d'ailleurs nettement meilleur.

En effet, par l'action du chlorure de thionyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, comme agent de condensation, nous obtenons commodément et directement la diphénylsulfinone avec un rendement presque théorique.

La préparation du diphénylènesulfure par action de l'amidure de sodium sur la diphénylsulfinone paraît plus facile que la déshydratation de la diphénylsélinone par ce même réactif.

L'oxydation du diphénylènesulfure en diphénylènesulfone s'effectue en peu de temps avec un rendement de 90%.

La transformation de la diphénylènesulfone en diphénylènesélénium est assez commode.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE CINQUIÈME.

Dans ce chapitre nous avons essayé de préparer le séléniure de diphénylène par les différentes réactions suivantes :

1° Action du tétrazo de l'o-o'-diaminodiphényle sur le séléniure de potassium. Cette réaction conduit à la formation du carbazol avec un rendement quantitatif.

2° Chauffage de l'o-o'-dichlorodiphénylséléniure avec de la poudre de cuivre, seule ou en présence de sable, à la température de 250°-260°. Cette opération n'a pas donné de résultat et nous avons récupéré intégralement le produit point de départ.

3° Chauffage de la diphénylènesulfone avec le sélénium à la température de 380°-390°. Cette réaction donne naissance au séléniure de diphénylène avec un rendement de 37%. Ce corps s'est montré identique par toutes ses propriétés au produit obtenu dans la cyclisation de la diphénylséléninone par l'amidure de sodium. En même temps que nous avons trouvé un moyen plus simple et un rendement plus élevé, nous avons démontré que le diphénylèneséléniure a une constitution moléculaire analogue à celle du diphénylènesulfure.

CHAPITRE VI

Quelques dérivés d'addition, d'oxydation et de substitution du diphénylènesélénium.

Après avoir établi la formule du diphénylènesélénium, nous avons voulu examiner les différentes propriétés de ce composé et plus particulièrement l'analogie de ses différentes réactions, d'une part avec le diphénylsélénium et, d'autre part, avec le sulfure de diphénylène.

Propriétés. — Le diphénylènesélénium obtenu soit par la cyclisation de la diphénylsélinone, soit par le remplacement de groupement SO^2 dans la molécule de diphénylènesulfone est un corps solide $F = 74,5-75^\circ$. Il cristallise de l'alcool en très jolis cristaux prismatiques incolores. Il est très soluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, l'acétone, le chloroforme ; peu soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole $45^\circ-55^\circ$ à froid, plus soluble à chaud ; insoluble dans l'eau.

Ce produit a été séparé à l'état brut dans l'intervalle de température $180^\circ-205^\circ$ sous pression de 12 à 14 mm/Hg. Pour avoir les températures d'ébullition exactes de ce composé sous différentes pressions, nous l'avons tout d'abord purifié par des cristallisations dans l'éther de pétrole $45^\circ-55^\circ$

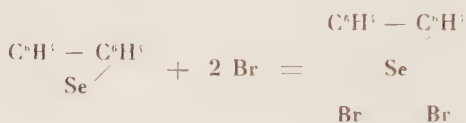
et lorsque nous avons obtenu un point de fusion constant, 74°5-75°, nous l'avons soumis à des distillations sous les pressions suivantes :

Pmm/Hg	E corrigé
9	180-181°
10	184-185°
17,5	210-211°
343	300°

Sous la pression atmosphérique (743 mm/Hg) le diphénylènesélénium distille vers 338-340° avec décomposition.

Produits d'addition. — Le sélénium, dans le noyau du diphénylènesélénium jouit sensiblement des mêmes propriétés que dans le diphénylsélénium.

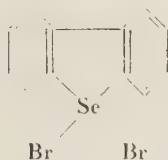
En effet, une solution étherée ou chloroformique de diphénylènesélénium fixe également deux atomes de brome pour donner naissance au dibromure de diphénylènesélénium.



Par action du chlore, dans les mêmes conditions, nous avons obtenu un dichlorure. Mais l'iode reste sans action sur ce composé comme d'ailleurs sur le diphénylsélénium.

La cyclisation produit, ici encore, un effet bathochrome. En effet, le dichlorure de diphénylènesélénium a une couleur jaune citron tandis que le dichlorure de diphénylsélénium est blanc et le dibromure de diphénylènesélénium est d'une couleur jaune plus orangée que le dibromure de diphénylsélénium.

Préparation du dibromure de diphénylènesélénium.



Dans une fiole tronconique de 250 cc., on dissout 4,62 gr. (2/100 mol.) de diphénylènesélénium pur dans 100 cc. d'éther anhydre. La solution est refroidie à 0° dans la glace pilée et on fait tomber alors goutte à goutte et en agitant fortement une solution de 3,6 gr. (4,4/100 d'atome) de brome dans 30 cc. d'éther anhydre. L'halogène se fixe instantanément sur le sélénium ; il y a immédiatement formation d'un précipité rouge-orangé qui est du dibromure de diphénylènesélénium. La fin de la réaction est indiquée par la coloration jaune de la solution étherée, due à la présence d'un excès de brome.

La solution étherée est filtrée sur un entonnoir en pâte de verre et le précipité de dibromure est lavé à l'éther pour enlever l'excès de brome employé. Après séchage, sous vide, dans un siccateur à acide sulfurique, on obtient 7,5 gr. (au lieu de 7,82 gr., quantité théorique) de dibromure de diphénylènesélénium d'une couleur rouge orangé (coloration plus accentuée que celle du dibromure de diphénylsélénium). Le rendement en dibromure est de 96 p. 100.

Le dibromure de diphénylènesélénium pur, fond nettement, dans un petit tube de verre, à 121°5 (corrig.) avec décomposition et dégagement de vapeur d'acide bromhydrique, mais toutefois sans changement de couleur et d'aspect avant cette température.

Des traces d'impureté, surtout des traces d'eau ou de brome en excès abaissent considérablement le point de fu-

sion. La substance devient d'une couleur rouge brique vers 70°-80°, se ramollit vers 105°-110° et fond vers 115°-118°.

C'est un corps pratiquement insoluble dans l'éther et le chloroforme, très peu soluble dans le benzène et cristallisant de sa solution benzénique sous forme d'aiguilles rouge orangé.

Le dosage de C. H. nous donne :

Poids de subst.	H ² O trouvée.	CO ² trouvée.	H % trouvée	H % calculé.	C % trouvée.	C % calculé
0.2524	0,0532	0,3445	2,34	2,06	37,2	36,8

Par un long séjour, le dibromure de diphénylèneséléniure placé dans un flacon bouché à l'émeri se décompose avec dégagement d'acide bromhydrique.

Préparations du dichlorure de diphénylèneséléniure.

a) Dans un Erlenmeyer nous dissolvons 1 gr. de diphénylèneséléniure dans 25 cc. d'éther anhydre. Dans la solution refroidie à 0°, nous faisons barboter un courant sec de chlore. Le dichlorure de diphénylèneséléniure insoluble dans l'éther se dépose de suite, sous forme d'une masse de couleur jaune citron. On fait passer du chlore en excès. Puis nous filtrons le précipité obtenu sur un entonnoir en pâte de verre et le lavons plusieurs fois à l'éther anhydre. Le produit obtenu est séché dans un siccateur sur acide sulfurique. Le rendement est quantitatif.

Le dosage de C. H. nous donne :

Poids de subst.	H ² O trouvée.	CO ² trouvée.	H % trouvée.	H % calculé.	C % trouvée.	C % calculé.
0.1870	0.0490	0,3298	2,9	2,64	48,1	47,68

b) On peut également préparer le dichlorure de diphénylènesélénium de la façon suivante :

Dans une capsule de 100 cc. on place 2 gr. de diphénylènesélénium, puis on ajoute 20 cc. d'acide nitrique $D = 1,4$, le produit se dissout, puis en ajoutant très lentement et en agitant continuellement 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré du commerce, on voit apparaître le dichlorure de diphénylènesélénium. Le produit obtenu est essoré, lavé plusieurs fois à l'éther et au benzène et séché sous vide. Le rendement est de 92 p. 100.

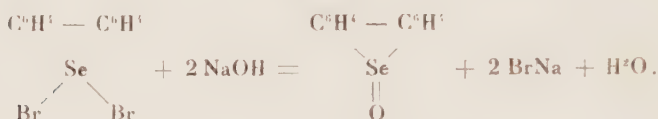
c) Par action d'un excès d'acide chlorhydrique à 18 p. 100 sur la diphénylènesélinone, on obtient également du dichlorure de diphénylènesélénium, avec un rendement quantitatif.

Quel que soit le mode de préparation, le dichlorure de diphénylènesélénium placé dans un tube de verre et chauffé très lentement dans un bain d'acide sulfurique, fond à 140° - 141° . Mais si à cette température nous plongeons un autre tube contenant également du dichlorure de diphénylènesélénium, nous observons que la fusion ne se produit que vers 160° - 168° (la température de fusion dépend de la vitesse de chauffage) et la fusion instantanée a lieu à 180° - 181° .

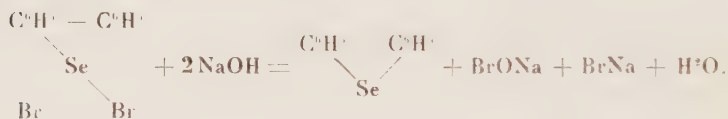
C'est un corps de couleur jaune citron, insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole 38° - 40° , le benzène, le toluène. Le dichlorure de diphénylènesélénium, comme le dibromure de diphénylènesélénium, placé dans un flacon bouché à l'émeri, se décompose avec dégagement d'hydracide, après un long séjour (4 à 6 mois environ).

Produits d'oxydation. — Le dibromure et le dichlorure de diphénylènesélénium traités par les alcalis engendrent de la diphénylènesélinone. Mais il est à noter que les atomes d'halogènes sont plus labiles dans ce noyau que dans le diphénylsélénium.

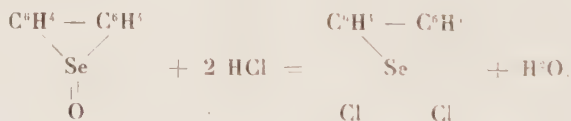
En effet, tandis que, pour obtenir la diphénylsélinone, il faut attaquer le dibromure du diphénylséliniure par un excès de soude à 15 p. 100, par action de la soude très diluée, 1-2 p. 100, sur le dibromure du diphénylèneséliniure, nous obtenons de la diphénylènesélinone suivant la réaction :



Et si nous employons un excès de soude à 15 p. 100, nous aurons à côté de la diphénylsélinone, régénération d'une partie du diphénylèneséliniure et formation d'halogénite de sodium. De sorte que, en plus de la réaction citée ci-dessus, nous aurons encore :

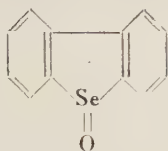


La diphénylènesélinone comme la diphénylsélinone se comporte vis-à-vis des hydracides comme une base ; en effet, par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, on régénère les sels correspondants (dichlorure ou dibromure).



Ces dihalogénures ont même aspect et mêmes propriétés que les composés obtenus par addition directe des halogènes.

Préparation de la diphénylèneséléninone.



Dans un Bécher de 100 cc. placé dans de la glace pilée, nous introduisons 2 gr. de dibromure de diphénylèneséléninure et ajoutons 10 cc. d'eau. Nous faisons alors couler au moyen d'une burette graduée, 10 cc. 2 d'une solution de soude à 4 p. 100, par portions de 0,5 cc.

Après chaque addition, nous malaxons au moyen d'une baguette de verre et attendons que l'alcali soit neutralisé (vérification par touches au papier tournesol).

Le dibromure, rouge orangé, se transforme peu à peu en un précipité blanc qui est de la diphénylèneséléninone. A la fin de la réaction, nous ajoutons 1 cc. de soude et laissons reposer pendant 2 à 3 heures à la température du laboratoire.

Puis nous essorons sur un entonnoir en pâte de verre et lavons le précipité 2 à 3 fois rapidement avec de l'eau pour enlever le sel minéral formé et l'excès d'alcali (voir au papier tournesol), nous obtenons ainsi un produit blanc du poids de 1,3 gr. Le rendement en séléninone est théorique.

Ce corps cristallise dans l'eau en très petites et fines aiguilles enchevêtrées. Purifié dans ce solvant ou dans le benzène, la diphénylèneséléninone fond à 216°-217° (Bloc de Thiele).

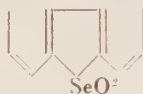
Le dosage de C. et d'H. nous indique :

Poids de subst.	H ² O trouvée.	CO ² trouvée.	H trouvée.	H calculé.	C trouvée.	C calculé.
—	—	—	—	—	—	—
0.1377	0.0417	0,2931	3,35	3,23	58,05	58,25

La diphénylèneséléninone est un corps blanc, soluble dans l'eau chaude, difficilement soluble dans le benzène, même à chaud, très peu soluble dans le xylène et le toluène même aux points d'ébullition de ces solvants. Insoluble dans l'éther.

Notons encore que le dichlorure de diphénylèneséléniure de couleur jaune citron traité de la même façon par les alcalis se transforme en diphénylèneséléninone.

Préparation de la diphénylènesélénone.



Nous avons vu que le sélénium dans la molécule de diphénylèneséléniure a presque toutes les propriétés de cet élément dans le diphénylséléniure. Nous préparons donc la diphénylènesélénone par oxydation de la diphénylèneséléninone au moyen de permanganate de potassium en solution concentrée. Cette méthode a été employée par Krafft et Lyons (1) pour la préparation de la diphénylsélénone à partir de la diphénylséléninone.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 50 cc., surmonté d'un petit réfrigérant ascendant, on introduit 1 gr. de diphénylèneséléninone, 0,8 gr. de permanganate de potassium (30 fois la quantité nécessaire pour oxyder notre produit) et 15 à 20 cc. d'eau. On fait bouillir pendant une demi-heure à trois quarts d'heure environ, puis on détruit l'excès de permanganate par quelques gouttes d'alcool éthylique. On laisse refroidir et on filtre. Sur le filtre, il reste

1) *B.*, 29 (1896), 425.

un précipité d'oxyde de manganèse mélangé aux cristaux blancs de sélénone.

On traite la boue de MnO^2 d'une façon répétée au xylène bouillant qui dissout la diphénylènesélénone (quoique difficilement) et le produit minéral reste insoluble.

La solution xylénique est concentrée et évaporée au bain-marie. Par refroidissement, la diphénylènesélénone précipite en très fines aiguilles blanches. $F = 281^{\circ}-282^{\circ}$ (Bloc de Thiele).

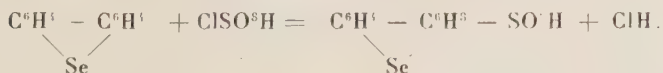
A partir d'un gramme de diphénylènesélinone nous avons obtenu 0 gr. 9 de sélénone (1,06 gr. est la quantité théorique). Le rendement est donc excellent et la quantité 0 gr. 1 qui manque est perdue dans les différentes cristallisations et purifications. Le dosage de C. H. nous donne :

Substance.	H ² O.	CO ² .	%H trouvé.	%H calculé.	C trouvé.	C calculé.
0,1469	0,466	0,2961	3,52	3,04	54,97	54,71
0,1348	0,0409	0,2713	3,3	—	54,88	—

Dérivés de substitution,

Réactions analogues à celle du diphénylènesulfure.

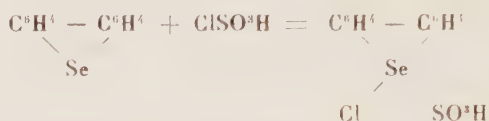
1° *Sulfonation*. — Par action de la chlorhydrine sulfurique sur le diphénylèneséliniure en milieu chloroformique, nous avons obtenu de l'acide monosulfonique du diphénylèneséliniure suivant la réaction :



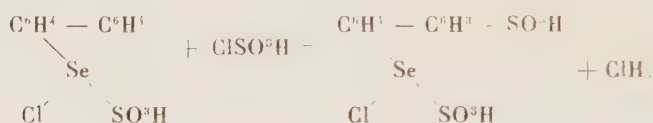
Cependant, lorsque nous avons voulu employer les deux produits en quantité équimoléculaire, le rendement en dérivé monosulfonique était environ moitié du rendement théorique. En employant deux molécules de chlorhydrine

sulfurique pour une molécule de diphénylènesélénium, le rendement en acide monosulfonique est presque quantitatif.

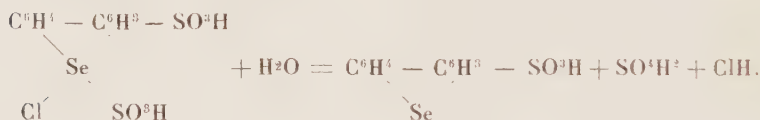
Nous pouvons expliquer ce fait par la formation d'un produit d'addition, non isolé il est vrai, sur le sélénium.



Et ce produit d'addition, sous l'action d'une nouvelle molécule de chlorhydrate, donne naissance à un acide monosulfonique



lequel, par hydrolyse, fournit de l'acide monosulfonique du diphénylènesélénium :



Préparation du diphénylènesélénium monosulfonate de soude.

Dans un ballon de 75 cc., à col large, on dissout 3 gr. de diphénylènesélénium dans 20 cc. de chloroforme anhydre.

Le ballon est muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule contenant 3 gr. (2,2 fois la quantité théorique) de chlorhydrate sulfurique et d'un tube de chlorure de calcium intercalé dans le tube de dégagement.

La solution est refroidie extérieurement entre 5° et 10° par de l'eau glacée. On fait alors tomber goutte à goutte et sous bonne agitation les 3 gr. de chlorhydrine. La solution chloroformique incolore se colore tout de suite en bleu vert pour devenir bleu violacé vers la fin de la réaction. Il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique et sur les parois on peut remarquer le dépôt d'un corps cristallisé ayant une couleur bleue avec reflet violacé.

Lorsque la chlorhydrine est complètement versée, on agite encore pendant une heure et on laisse reposer pendant une nuit à la température de 10°-15°. Puis on essore sur un entonnoir en pâte de verre.

Sur le filtre il reste un produit solide de couleur bleu verdâtre et très hygroscopique. En voulant le laver avec du chloroforme, par suite de l'hydratation du produit à l'air, il s'est solubilisé et passe à travers le filtre.

Nous avons donc repris la solution chloroformique et le précipité restant par de l'eau. La solution aqueuse est décantée, concentrée et neutralisée par de la soude à 10 p. 100. Il se forme un précipité blanc qui est essoré et lavé d'une façon répétée à l'eau, pour enlever les sels minéraux, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent. Le produit blanc obtenu est séché à l'étuve à 110°-120°.

Les recherches de sélénium et de soufre sur ce produit ont été positives. Le dosage du soufre (Carius) donne :

P. S. = 0,1867	SO ⁴ Ba 0,1298
calculé pour C ¹² H ⁷ Se - SO ³ Na	S % = 9,60
trouvé	S % = 9,55.

Le diphenylènesélénium monosulfonate de soude est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, — même à chaud, — dans l'éther, le benzène, le xylène. Chauffé jusqu'à 300°, il n'a pas fondu.

Le poids de sel de soude ainsi obtenu est 3,65 gr. Le rendement est de 84 p. 100 environ.

2° *Dérivés halogénés de substitution.* — L'obtention des dérivés halogénés mono ou disubstitués du diphénylènesélénium par action directe des halogènes, dans des conditions analogues à celle de la préparation des composés correspondants du diphénylènesulfure, nous a paru impossible. En effet, par action du brome ou du chlore sur une solution étherée, ou chloroformique du diphénylènesélénium, nous obtenons des produits d'addition qui sont insolubles dans ces solvants. Et un excès de ces halogènes mis pendant longtemps avec le dibromure ou le dichlorure ne semble plus réagir. Nous n'avons pas pu, même par chauffage à l'ébullition de la solution chloroformique de dibromure en présence d'un excès de brome, obtenir un dérivé substitué dans le noyau.

CONCLUSIONS

I. — Au cours de l'introduction nous avons donné, d'une façon sommaire, un aperçu général des composés organoséléniés connus jusqu'à aujourd'hui et une bibliographie détaillée de ces produits.

II. — Nous avons repris l'action de l'oxychlorure de sélénium sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre (opération faite par C. Chabrié pour la préparation de la diphénylsélinone), et nous avons séparé du sélénium, du diphénylséleniure, du diphényldiséleniure et du dichlorure de diphénylséleniure. Nous avons démontré que la préparation de la diphénylsélinone, par cette voie, à cause des propriétés basiques très marquées de ce produit, n'est pas possible.

III. — Nous avons préparé du diphénylséleniure par la méthode de A. Schœller (action du diazobenzène sur le polyséleniure de potassium) et nous avons montré que le diphénylséleniure se forme toujours à côté du diphényldiséleniure dans le rapport de 60/40. Nous avons aussi amélioré le rendement en diphénylséleniure, 93 p. 100, au lieu de 80 p. 100, et donné le bilan exact de la réaction.

IV. — Afin d'obtenir le diphénylèneséleniure, nous avons traité la diphénylsélinone en solution dans le benzène par l'amidure de sodium à la température de 84°. Nous avons obtenu une solution benzénique et des produits insolubles dans ce solvant. De la solution benzénique nous avons extrait

de la diphénylséléninone, du diphénylséléniure, du diphénylèneséléniure et du diphényle. Le résidu solide insoluble dans le benzène, après hydrolyse et traitements appropriés, nous fournit une petite quantité du diphénylséléniure, des traces d'aniline et de phénol et une quantité assez considérable d'acide phénylsélénieux. De l'ensemble des produits obtenus, nous avons pu établir le bilan de la réaction de cyclisation de la diphénylséléninone.

V. — Pour connaître le mécanisme de l'action de l'amidure de sodium sur la diphénylséléninone, nous avons essayé l'action de l'amidure et de la soude sur les principaux produits séléniés suivants : Le diphénylséléniure, le diphényldiséniure et le diphénylèneséléniure et l'action de la soude sur la diphénylséléninone. Nous avons remarqué que l'amidure de sodium décompose partiellement seulement le diphényldiséniure en acide phénylsélénieux et que les autres composés séléniés restent inattaqués, sous l'action de ces deux réactifs.

VI. — Pour démontrer la constitution moléculaire du diphénylèneséléniure et obtenir ce produit avec un meilleur rendement, nous avons fait les essais suivants :

a) Action du tétrazo de l'o-o'-diaminodiphényle sur le polyséléniure de potassium. Cette opération nous a conduit au carbazole avec un rendement presque quantitatif.

b) Action de l'o-o'-dichlorodiphénylséléniure sur la poudre de cuivre à 250°. Résultat négatif.

c) En chauffant la diphénylènesulfone avec le sélénium à 370°-395°, nous avons obtenu du diphénylèneséléniure avec un rendement de 37 p. 100. Nous démontrons ainsi que le diphénylèneséléniure a une constitution moléculaire identique à celle du diphénylènesulfure.

VII. — Par action du brome et du chlore sur une solution étherée de diphénylèneséléniure, nous avons obtenu le

dibromure et le dichlorure de diphénylènesélénium. Ces halogénures traités par les alcalis très dilués nous ont fourni de la diphénylènesélinone. Une oxydation plus poussée de la diphénylènesélinone au moyen de permanganate de potassium conduit à la diphénylènesélinone.

Par action de la chlorhydrine sulfurique sur le sélénium de diphénylène nous obtenons l'acide monosulfonique du diphénylènesélénium.

L'halogénéation du diphénylènesélénium, dans un noyau benzénique, par action directe des halogènes, n'a pas été possible.

Au cours de ce travail nous avons fait connaître les corps nouveaux suivants :

o - o' - dichlorodiphénylsélénium	F = 61°,5
Diphénylènesélénium	F = 74°,5-75°
Dibromure de diphénylènesélénium	F = 121°,5
Dichlorure de diphénylènesélénium	F = 180-181°
Diphénylènesélinone	F = 217°
Diphénylènesélinone	F = 283°
Ac. monosulfonique du diphénylènesélénium . .	
Sel de soude de l'acide monosulfonique du diphénylènesélénium	

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE :

La Détonation des Substances explosives.

VU :

Nancy, le 21 décembre 1935.

Le Président de Thèse,

BOURION.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 21 décembre 1935.

Le Doyen,

CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 23 décembre 1935.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

ABREVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

- A.* — Annalen der Chemie (und Pharmacie.)
A. Ch. — Annales de Chimie et de Physique.
Ann. Chim. Appl. — Annali di Chimica applicata. Roma.
Am. Chem. Jour. — American Chemical Journal.
Am. Chem. Soc. — The Journal of american Chemical Society.
Atti. Acc. Lincei. — Atti della reale Accademia nazionale dei Lincei.
B. — Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. — Bulletin de la Société Chimique de France.
C. — Chemisches Zentralblatt.
Ch. Soc. — The Journal of the Chemical Society London.
C. R. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.
D. R. P. — Brevet Allemand.
F. P. — Brevet Français.
G. — Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. di Chim. ind. App. — Giornale di Chimica industriale ed applicata.
Helv. Chim. Acta. — Helvetica Chimica Acta.
J. — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. fr. Prakt. Ch. — Journal für Praktische Chemie.
J. Soc. Phys. Chim. Russ. — Journal de la Société Physico-Chimique russe.
Z. — Zeitschrift für Chemie.
Z. An. Chem. — Zeitschrift für Angewandte Chemie.
Zeit. fr. Ana. u. Allg. Chem. — Zeitschrift für anorganische und Allgemeine Chemie.
Zeit. fr. Physiol. Chem. — Zeitschrift für physiologische Chemie.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION	23
CHAPITRE PREMIER :	
I. — Action de l'oxychlorure de sélénium sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. . .	29
II. — Préparation de la diphénylsélinone à partir du sélénure de diphényle	34
CHAPITRE II :	
Action de l'amidure de sodium sur la diphénylsélinone	51
APPENDICE :	
Dosage de C. H. Se	59
CHAPITRE III :	
Etude des produits donnant des combinaisons avec l'amidure de sodium et insolubles dans le benzène.	65
CHAPITRE IV :	
Essais d'explication de la réaction de cyclisation	83
CHAPITRE V :	
Autres essais de préparation du diphénylsélinure et démonstration de sa formule	95
CHAPITRE VI :	
Quelques dérivés d'addition d'oxydation et de substitution du diphénylsélinure	113
CONCLUSIONS.	125
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	131

IMP. FORRAINE, RIGOT & C. - NANCY

IMP. FORRAINE, RIGOT & C. - NANCY
